

Diss. B 145







A CHROMI KOMPLEXEK SZERKEZETE ÉS FENNTARTÁSA KÖZÖTTI  
ÖSSZEFÜGGÉS).

Irta

DR. FEUER GYÖRGY

Szeged, 1945.





Diss.

B 145





### Bevezetés.

A kémiai kutatásnak egyik legfontosabb problémaköre a molekulák és atomok szerkezetére vonatkozó vizsgálatok. A szerkezetkutatást több úton végezhetjük. Lebonthatjuk az anyagokat az őket alkotó egyszerű alkotórészekre, majd ezekből az alkotórészekből fel is építhetjük. A finomabb szerkezet, a molekulákat alkotó elektronok elrendeződésének az u.n. elektroneloszlás ismeretéhez nem elégséges ez az eljárás.

A szerkezetkutató vizsgálatok szoros kapcsolatban állanak az elnyelési szinképek szerkezetére vonatkozó vizsgálatokkal. A szinkép vonalai, vagy sávjai energia nivók közötti átmeneteknek felelnek meg. Az atom és molekula állandó állapotaihoz tartozó energiaértékeket a hullámmechanika u.n. hullámfüggvények megadása révén igyekszik meghatározni. Ez a hullámmechanikai tárgyalás a kémiai kötés problémájához vezet, amely szorosan kapcsolódik a molekulák és atomok felépítésének kérdéséhez. Sem az elnyelési szinképek, sem a kémiai kötés, sem a vegyületek konfigurációjának kérdését nem oldotta meg maradéktalanul a tudomány. De elkövetkezhetik az az idő, amikor a szinképből az anyag szerkezetére egyértelmű következtetéseket vonhatunk.

Dolgozatomban röviden összefoglalom az elnyelési szinképek szerkezetére, a kémiai kötés, természetére és a chromi komplexek konfigurációjára vonatkozó ismereteinket. Azt vizsgálom, hogy a komplexek elnyelés sávjainak milyen energiaátmenetek felelnek meg. Ennek a kérdésnek a megoldása ma még nem teljes, de reméljük, hogy egy nagy szintézisben megoldódnak a szinkép, kötés és szerkezet kérdései.



### 1. Kvantumállapot, termék.

Rutherford 1911-ben azt tette fel, hogy egy anyag atomja kicsiny pozitív magból áll, mely magában foglalja az atom egész tömegét, s körülötte negatív töltésű elektronok helyezkednek el. Az atom kifelé semleges tehát az elektronok száma egyenlő az atommag töltésének a számával, ezt pedig az elem rendszáma szabja meg. A sorszám elemtől elemig változik és ezen az alapon az elemek sorrendben írhatók. A sor első tagja a hidrogén, utolsó tagja az urán. Az egyes elemi testek atomjai az elektronok és a központi mag töltésének számában különböznek egymástól. Később a röntgen-spektrumok vizsgálatánál derült ki, hogy az elektronok különféle képen helyezkednek el.

Langmuir meg akarta határozni, hogy miképpen helyezkednek el a központi mag körül ezek az elektronok. Elmélete szerint, amit 1919-ben állított fel, azt vette fel, hogy ilyen különféle elektronokat teljes mérték szerint csak a nemes gázok tartalmaznak. Annyi elektront, amennyit az egyes nemes gázok rendszámai közötti különbség volt helyezett el a különböző héjakban. Rydberg ezeknek az elektronoknak a számát a következő egyenlettel fejezte ki:  $N = 2 / 1^2, 2^2, 3^2, 4^2, 5^2, 6^2$  / A héj csak a nemes gázoknál volt teljes, a alkali fémeknél a következő héj kezdődött.

Ezt a feltételezést 1921-ben Bohr és Bury módosították, és újabb atommodellt hoztak. Azt tette fel, hogy az elektronok maximális száma a mag felszínének nagyságával arányos és az egymás után következő gyűrűk ezért tartalmaznak 2, 8, 18, és 32 elektront /  $2 \times 1^2, 2 \times 2^2, 2 \times 3^2, 2 \times 4^2$  /. Azt tette fel, hogy ahol több mint nyolc elektron van ott egy héjon belül több gyűrű van, de a legbelsőben csak nyolc helyezkedik el. Feltételezték, hogy az is előfordulhat, hogy sok elektron esetén a 4. gyűrű növekedhetik 18 elektrorra, vagy 32-re, de csak akkor, ha az 5. és 6. gyűrű kifejlődik. A Bohr féle modell egyrészt részletesen megmagyarázza, hogy az elektronok mi módon helyezkednek el a központi mag körül, másrészt pedig megmagyarázza az egyes atomok stabilitásának tényét is. A központi mag és az egyes elektron között a Coulomb-féle elektrosztatikus vonzóerők hatnak, az erő nagyságát a  $p = -\frac{e_1 e_2}{r^2}$  képlet



szolgáltatja. Ha csak ez az erő hatna, az elektronok a magba zuhannának. Hogy ez nem következik be<sup>ez</sup> annak a következménye, hogy az elektronok a központi mag körül forgamozgást végeznek és a forgás következtében létrejövő centrifugális erő egyensúlyt tart a Coulomb féle vonzóerővel. Rutherford elgondolása szerint az elektronok tetszészerinti távolságban helyezkedhetnek el a központi mag körül. Minden meghatározott távolsághoz ugyanis a fenti képlet szerint egy meghatározott  $p$  vonzóerő tartozik és ekkor az elektron sebessége épp akkora, hogy a centrifugális erő a  $p$ -vel egyenlő legyen.

A klasszikus mechanika szerint azonban egy körön mozgó testnek gyorsulása van. Az elektrodinamika szerint pedig egy gyorsuló elektron mindig energiát sugároz ki. A Rutherford-féle modellben tehát az elektron állandóan energiát sugározna ki, ezzel az atom energia tartalma folytonosan csökkenne, az elektron mind inkább kisebb sugarú pályán keringene és végül a magba kellene zuhannia.

A tapasztalat szerint, azonban az atomoknak meghatározott méreteik vannak. Ez azt jelenti, hogy az atomban állandó és meghatározott elektronpályáknak kell lenniük. Bohr modellje erre lehetőséget nyújt, amennyiben az összes lehetséges pályák közül kiválaszt bizonyos u.n. kvantumpályákat, az elektronok mozgása ezeken megy végbe, energiakisugárzás nélkül, a kvantumpályák tehát stabilak. Minden egyes pályán az elektronból és központi magból álló rendszernek az energia készlete állandó és az illető állapotra jellemző.

Bohr elméletét spektrum alapján dolgozta ki, épp ezért röviden összefoglaljuk a szinképek általános elméletének alapvonalait. A szinképvonalak jellemzésére a hullámhosszt  $\lambda$ , egysége  $m\mu$ , vagy ennek reciprokértékét a hullámszámot  $\nu' = \frac{1}{\lambda}$  használjuk. A rezgésszám egysége  $cm^{-1}$ , ugyanis  $\nu\lambda = c$ , ahol  $\nu$  a fény rezgésszáma,  $c$  a fény sebessége. A hullámszámot kifejezhetjük:

$$\nu' = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad / 1./$$

A szinképek vonalainak hullámszáma néhány határozott, a szinképre jellemző számok közül  $2$  kettő-kettő különbségként fejezhető ki. Ezek a



számok a termék. Általában

$$\nu' = T_1 - T_2 \quad / 2./$$

ez az egyenlet a Rydberg-Ritz féle kombináció elvet fejezi ki. A szinképeknek ez a tulajdonsága összhangban van Bohr atommodelljével. Bohr elképzelése szerint az atom nem létezhet bármely állapotban, hanem csak is néhány meghatározott energia értékű-állapotban, melyeknek elektronpályák kvantumpályák felelnek meg, melyek jellemzésére kvantumszámokat használunk. Egyik kvantumpályáról a másikra való átmenet energia elhasználódásával ill. felszabadulásával jár, mely fényelnyelésben vagy fénykibocsátásban nyilvánulhat meg. A

A kvantumelmélet szerint a fényelnyelés vagy fénykibocsátás kvantumokban végbemenő folyamat. Fényelnyelés alkalmával az elnyelt fénykvantum energiája az atom ill. molekula magasabb energia állapotba való jutását idézi elő. A kibocsátott vagy elnyelt fénysugár energiájára nézve a fény hullámhossza és az atom energia állapota között fenn áll Einstein elmélete értelmében az u.n. frekvencia egyenlet:

$$h\nu = E_1 - E_2 = E \quad / 3./$$

ahol  $h$  az egyetemes Planck-féle állandó.

Kvantum elmélet szerint az elektronból és atomból álló rendszer csak diszkrét, meghatározott energia értékkel rendelkezhet. Ennek megfelelően azok különbségeik, vagyis a kibocsátott vagy elnyelt fény kvantum energiája is csak meghatározott diszkrét érték lehet.

$$/ 1./ \text{ és } / 2./\text{-ből } T = T_1 - T_2 = \frac{\nu}{c} \text{ és } / 3./\text{-t figyelembevé-$$

$$ve \quad T = \frac{E}{h\nu c} \quad / 4./$$

Ez az összefüggés az atom egyik kvantumállapotából a másikba való átmenetkor fellépő energiaváltozás és az ehhez az átmenethez tartozó szinképvonalnak megfelelő termkülönbség között.

A régebbi atomelmélet az atom kvantumállapotait az elektronok határozott mozgásállapotával jellemezte. A Broglie-Schrödinger féle kvantummechanika a régebbi szemléletes kép helyett matematikai kifejezés módját vezetett be. Az elektronok mozgásállapota helyett az u.n. állapotfüggvénnyel jellemzi az atom kvantumállapotait. Ez az állapotfüggvény a mag



és az elektronok helykoordinátáitól és az elektronok spin-koordinátáitól /  $s$ / függ, mely utóbbiak két értéket vehetnek fel a szerint, hogy az elektron mágneses tengelyével a külső mágneses tér erővonalaira párhuzamosan, vagy merőlegesen áll be.

Az atom vagy molekulaszinkép azonban vonalakban nem olyan gazdag, mint az u.n. termszinkép, azaz bármely két term különbségének nem felel meg tényleges elektron átmenet és fénykibocsátás. Nem kombinálhatjuk a termeket szabadon, bizonyos kiválasztási szabályokat kell figyelembe venni, ha a termszinképből a vonalszinképhez akarunk eljutni. Ezek a kiválasztási szabályok az átmenetek valószínűségének felelnek meg. Az átmenet valószínűségét az állapotokra jellemző u.n. állapotfüggvények /saját függvény, Eigenfunction/ szabja meg.

## 2. Atomtermek.

Az atomokban  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$ ,  $g$ , ... termeket különböztetünk meg. Ezek között mindegyik csak az előtte, vagy az utána álló termmel kombinálódhatik pl.  $p$ -term  $f$ -term-mel nem kombinálódhatik, de  $p$ -term  $s$  vagy  $d$ -termmel igen. A termek lehetnek egyszeresek vagy többszörösek. Többszörös term esetén multiplettekről beszélünk és ez azt jelenti, hogy azonos termek olyan távolságban vannak egymástól, hogy energiatartalom szempontjából összetartozóknak foghatók fel. A multipletteket a term jele elé tett felső indexszel jelöljük, pl.  $^3d$  háromas  $d$  termet, triplettet jelent. Csak magas rendszámú elemek atomjaiban történhetnek átmenetek a különböző multiplicitású termek között, de a megfelelő vonalak ezeknél is csekély intenzitásúak. Ugyanahhoz a multipletthez tartozó különböző termeket az  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$  betűk után írt alsó indexszel jelöljük pl.  $^4p_0$ ,  $^4p_1$ ,  $^4p_2$ ,  $^4p_3$  egy kvartett négy termét jelenti.

A termeknél két kiválasztási szabály van. Általában csak olyan termek kombinálódhatnak, amelyeknél az alsó indexek különbsége 0 vagy 1. de nem kombinálódhatnak a ha mindkét term alsó indexe 0. pl.  $^4p_0$  nem kombinálódhatik  $^4d_0$ -al, de  $^4p_0$   $^4d_1$ -gyel kombinálódhatik. Új termek nem alkothatnak pl.  $^3s_0$  és  $^3d_0$ .



Az atomokban nemcsak egy-egy, hanem egész sorozat s, p, d, f term fordul elő. E sorozatok tagjai energiájuk sorrendjében, vagyis a magtól távolodva a term jele elé irt egész számokkal jelöljük. Ezek a számok a főkvantumszámok pl.  $1^1p_0$ ,  $2^1p_0$ ,  $3^1p_0$ . Az elektronhéjak a periodusos rendszerben növekvő rendszám irányában haladva fokozatosan épülnek ki, az első héjban csak s elektron, a másodikban s és p elektron, a harmadikban s, p és d elektron van, így sorozatok kezdő főkvantumszámát ennek megfelelően választjuk meg. Termsorozatok tagjai a főkvantumszám növekedésével egy közelebb esnek egymáshoz és végül határértékhez közelednek. A megfelelő szinképvonalak is hasonlóképen viselkednek.

Az egyes pályatípusoknál az elektronoknak a mag körüli keringő mozgásából származó forgási impulzusa különböző és ez okozza a term állapotok különbözőségét. A forgási impulzus értéke szintén csak diszkrét kvantumozott értéket vehet fel és ezeket az értékeket kifejezhetjük a  $\frac{h}{2\pi} \sqrt{L(L+1)}$  képlet segítségével, ahol L a mellékvantumszám értéke sorban 0, 1, 2, 3, .... Az s, p, d, f jelek felső indexsze az elektronok spinnforgásának eredő forgási impulzusával függ össze. Ennek értéke is kvantumozott és a  $\frac{h}{2\pi} S(S+1)$  képlettel adhatjuk meg, ahol  $S = 0, 1/2, 2/2, 3/2, 4/2, \dots$  S és a felső index közti összefüggés:  $i_f = 2S + 1$ , S az eredő spinquantumszám. Az s, p, d, f jelek alsó indexe az elektronoknak magkörüli keringéséből és spinmozgásából összetevődő teljes forgási impulzus jellemzi. Értéke  $\frac{h}{2\pi} I$ , ahol  $I = 0, 1, 2, 3$ , az u.n. belsőkvantumé szám.

### 3. Molekulatermek.

A molekula energia-állapotai szintén kvantumozottak, de egy egy kvantumállapot energiája nem egységes eredetű, hanem közelítőleg három részből additive tevődik össze: az elektronok mozgási energiájából  $E_e$ , a molekulát alkotó két atom tömegközéppontjait összekötő egyenes irányába vagy oscillációs végzett rezgőmozgáshoz tartozó rezgési energiából  $E_0$  és az atomoknak a m molekula tömegközéppontja körül végzett forgásából eredő rotációs energiából:  $E$

$$E = E_e + E_0 + E_r \quad (5.)$$



Az egyes értékeken a három féle mozgás kölcsönhatásai valamit módosítanak

Az energiaértékek összetett volta a molekula kvantumállapotait az atoménál változatosabbá teszi. De egyszerűsíti a viszonyokat bizonyos tekintetben az, hogy maguk az elektronok rendszeren csak egy-két pálya között választhatnak.

s, p, d, f termék helyett a molekulában  $\sigma, \pi, \delta, \dots$  termekről beszélünk. Az atomban s termékhez  $L = 0$ , p termékhez  $L = 1$ , stb. mellék-kvantum számok tartoznak, itt  $L$  helyett  $\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$  értéket veszünk. azonban nem az elektronok keringéséből származó eredő forgási impulzust jellemzi, hanem az impulzusnak a két magot összekötő egyenesen levő vetületét, amelynek értéke  $\Lambda \frac{h}{2\pi}$ . A kiválasztási szabály itt is ugyanaz mint az atomoknál. Csak egymás után álló termék kombinálódhatnak  $\sigma\pi$ -vel,  $\pi\delta$ -val, azonban itt az atomiól eltérően  $\delta$  term  $\delta$  termmel is kombinálódhatik. A kiválasztási szabály szerint páros term csak páratlan termmel, páratlan term csak párossal kombinálódhatik.

Molekulatermeknél is lehetnek multiplettek. A jelölés  $\sigma^4, \pi^3$ , stb. ahol multipllicitási index értéke  $2S + 1$ ,  $S$  a molekula eredő spinkvantumszáma. Páratlan számú elektron esetén  $S = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$  párosszám esetén  $S = 0, 1, 2, \dots, X$

A további kvantumszámok és kiválasztási szabályok ~~számok~~ tekintetében messzemenő analogia nem áll fenn az atom és molekula között. Hund két fő esetet különböztet meg a molekula szinképeknél. Az első esetben az egy multiplетtthez tartozó termék különbsége nagy az adott elektron-allapothoz tartozó rotációs termék különbségéhez képest. Ez eset fordul elő nehéz molekulák  $\pi$  és  $\delta$  termékeinél. Ebben az esetben  $\Sigma$  kvantumszámot vesszük fel, mely a  $S$  eredő spinimpulzusnak a kétmagot összekötő egyenesen levő komponensét jellemzi.  $\Sigma$  és  $S$  összefüggése ugyanaz, mint  $\Lambda$  és  $L$  összefüggése,  $\Sigma = S, S - 1, S - 2, \dots$ . Elektronátmenet csak akkor lehetséges ha közben  $\Sigma$  nem változik.  $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$  értéket szintén kvantumszámnak vesszük, ez az érték az egy multiplетtthez tartozó termeket különbözteti meg egymástól. Tehát  $\sigma, \pi, \delta$  jelek első indexének felel meg. A kiválasztási szabály szerint  $\Omega$  csak 0-val vagy  $\pm 1$ -gyel változhatik.

A Hund féle másik esetnél a multiplетtthez tartozó termék



sokkal közelebb fekszenek egymáshoz, mint a megfelelő nivóhoz tartozó rotációs termék. Ez az eset rendszeren a  $\sigma$  és a könnyebb elemek  $\pi$  és  $\delta$  termjeinél fordul elő. Ilyenkor  $\Sigma$  és  $\Omega$  kvantumszám nem vehető fel és ezért a velük kapcsolatos kiválasztási szabályok is elesnek. Viszont előtérbe lépnek a molekula rotációs állapotai közötti átmenetek, amelyekhez újabb kiválasztási szabályok fűződnek.

#### 4. A szinképek szerkezete gázhalmazállapotban.

A szinképeket két nagy csoportra osztjuk: kibocsátási vagy emissziós és elnyelési vagy absorptios szinképekre. Absorptios szinkép akkor jön létre, ha valamely atom vagy molekula sugárzó energia felvételével alacsonyabb energia állapotból magasabb energia állapotba megy át; emissziós szinkép pedig akkor keletkezik, ha sugárzás kibocsátásának a molekula magasabb energiaállapotból alacsonyabb energiaállapotba megy át. Az atomból és elektronból álló rendszer csak meghatározott energia értékkel rendelkezhet. Ennek megfelelően a kibocsátott vagy elnyelt fénykvantum energiája is csak meghatározott diszkrét érték lehet. A felvett, ill. kibocsátott sugár hullámhossza az átmenetek meghatározó energianivó, illetőleg a hozzájuk tartozó termék különbségével arányos. A legegyszerűbb esetben csak a legalacsonyabb alap-energiaállapotba megy végbe az absorpció.

Az atomok és ionok szinképei közelítőleg valóban diszkrét, meghatározott helyen fellépő vonalakkal állnak, melyek a rövid hullámhosszak felé haladva egyre közelebb esnek egymáshoz, mivel az atom közép-pontjától távolodva két szomszédos energianivó különbsége mindig kisebb lesz. Az atom és ion szinképe vonalas/szinkép.

Molekulák szinképének az atomokéval való összehasonlítása azt mutatja, hogy a molekuláknál a szinkép sokkal bonyolodottabb, átmenetek alkalmával egyszerre változik meg az elektron, oszillációs és rotációs ~~energia~~ energia. Az elektron, átmeneteket oszcillációs és rotációs kvantumszámok egyidejű változása kíséri. A molekula szinkép jellemző alkotórészei nem vonalak, hanem vonalcsoportok lesznek, melyek sávrendszert alkotnak, melyek egyes sávokból, részsávokból áll.



A szinkép azért bonyolodottabb a molekuláknál az arányilag egyszerű szerkezetű atomszinképhez képest, mivel a molekula energiája háromféle részből tevődik össze. Az atomoknál a felvett fénykvantum energiája csak az elektron potenciális energiáját növelheti, ezzel szemben a molekuláknál háromféle energia fajtájának növelésére szolgálhat; 1. a molekulában is változhat az elektronállapot energiája. 2. A molekulák forgó, rotációs mozgást végeznek meghatározott tengelyek körül. A forgási energia változás szintén csak meghatározott kvantumokban történhet. 3. A molekulán belül az atomok egymáshoz képest rezgőmozgásokat végezhetnek. A rezgőmozgás energiája is kvantumszerűen változhat.

Az egyes energiaváltozások különböző nagyságrendűek és ezek között bizonyos kölcsönhatások is fellelhetnek. Ha a kölcsönhatásokat elhanyagolhatjuk, akkor a molekula energiájának három lényeges alkotórésze  $E_e = E_e + E_r + E_v$  a rotációs, vibrációs és elektronállapot energia. Az elnyelt vagy kibocsátott fény rezgésszámát az Einstein féle frekvencia-egyenlet értelmében az alap és végállapot energiáinak különbsége határozza meg:

$$h\nu = E_1 - E_2 = (E_{e1} - E_{e2}) + (E_{r1} - E_{r2}) + (E_{v1} - E_{v2}) \quad (6.)$$

Az elektronátmenet energiaváltozásai egy, két nagyságrenddel nagyobbak a rezgési energiaváltozásainál és ezek is egy nagyságrenddel nagyobbak a forgási energiaváltozásainál. Míg a tiszta forgási energia változásnak vonalak felelnek meg, egy-egy rezgési átmenetnél a forgási átmenetek összegeződése sávot alkot. Az azonos elektronugráshoz tartozó rezgési átmenetek sávrendszert adnak.

Ha a molekula elektrokonfigurációjában változás nem következik be, a forgási energia változása mint tiszta rotációs spektrum jelentkezik. Mivel a rotációnak megfelelő energiaváltozás meglehetősen kicsi, az elnyelt fénysugarak az ultravörösben vannak. A rotációs szinkép egyszerű molekulák esetében fontos felvilágosítást nyújt annak felépítésére. A forgási energia változásaiból kiszámítható a molekula tehetetlenségi nyomatéka, ugyanígy tiszta rotációs szinkép csak dipol molekuláknál lép fel. Fellelése te-ebből a szempontból is fontos bizonyíték lehet.

Ez a megállapítás fennáll a rezgési szinképre is. Sokszor a



tiszta rezgési átmenetek, forgási átmenetekkel kombinálva rezgési-rotációs szinképet alkotnak. A rezgési szinkép szerkezetéből egyszerűbb molekuláknál fontos következtetéseket kaphatunk, ugyanis az u.n. normálrezgések két csoportba oszthatók: a vegyértékvonalak irányában történő vegyérték rezgések és a vegyértékvonalakat elhajlítani törekvő deformációs rezgések. A rezgésszinkép szerkezetéből felvilágosítást kaphatunk mindkét rezgés állandóiról, segítségével a kötés dinamikai tulajdonságait tanulmányozhatjuk. Mind a rotációs, mind a rezgési szinkép bonyolultabb molekulánál nagyon bonyolult úgy, hogy molekulaszinkép tanulmányozására nem alkalmas.  $\times \times$

A molekula szinképeknek legkönnyebben vizsgálható része: az elektron ugrásokhoz tartozó sáv rendszerek.

### 5. Cseppfolyós állapotú testek molekulaszinképei.

A szinkép szerkezete csak gázhalmazállapotú anyagok abszorpciós szinképeiben mutatkozik tisztán. A gázhalmazállapotból cseppfolyós halmazállapotba térünk át, a különálló vonalak át eltűnnek, egybeolvadnak a szinkép folytonossá válik. Ez annak a következménye, hogy míg gázállapotban az egyes molekulák erőtere egymástól távol van, addig cseppfolyós állapotban az egyes molekulák egymás erőterében vannak. A szomszédos molekulák zavaró hatása első sorban a rotációs és a rezgési átmeneteket zavarja meg. Az egyes elektronugrásoknak megfelelő sávrendszerek is összeolvadhatnak nagyobb és szélesebb sávra és így az abszorpciós görbe folytonossá válik. A legnagyobb valószínűséggel történő átmenet körül meglehetősen szimmetrikusan oszlanak el a kisebb valószínűséggel történő átmenetek, a fényelnyelés a maximum előtt megkezdődik és a maximum után ér véget. Az abszorpciós szinkép ennek következtében meglehetősen szimmetrikusan felépített sávokból fog állani. A fényabszorpcióban bonyolultabb vegyületek esetén több elektron is részt vehet és ilyenkor gyakran nehéz eldönteni, hogy milyen sáv, milyen átmenetnek felel meg. Ezt a kérdést matematikai úton lehetne eldönteni, de bonyolultabb vegyületeknél eddig csak ritkán sikerült. Több siker ígér sok, megfelelően megválasztott vegyület szinképének összehasonlítása.



### 6. A szinképek szerkezete oldott állapotban.

Oldott állapotban hasonlít a viszonyok az oldatokéhoz, de a különbség itt az, hogy oldott molekulák az oldószer molekulák előterében vannak. Az abszorbeáló molekula és a szomszédos molekulák állandó kölcsönhatásban állnak egymással. A rotációs struktúra itt is eltűnik, rotációs átmenetnek megfelelő sávok a szomszédos molekulák zavaró hatása folytán általában nem jelennek meg. A rezgési szerkezet bizonyos esetekben megmaradhat főleg akkor, ha a molekula belsejében levő atomok irányilag zavartalanul végezhetik a rezgéseket. A lehetséges elektronátmenetek közül is csak néhány sokszor csak egyetlen átmenet valósul meg. Ez a két körülmény az oldatokban felvett szinképeket egyszerűbbé teszi.

Komplex ionok esetén a lehetséges elektronátmenetek gyakran a koordinációs kötés felszakadásával, vagy egyes alkatrészek ledisszociálásával járnak. Ilyenkor az átmenetet meghatározó felső határ nem diszkrét állapot, folytonos vonalszerkezetnélküli sáv jelenik meg. A fotokémia szempontjából nagy jelentőségű volt az a körülmény, hogy ilyen fénykozta disszociáció lehetséges, és ezt az elnyelési szinképek segítségével lehetett igazolni. A disszociáció történetik ionokra, esetleg semleges atomokra és szabad gyökökre, ezek minőségére gyakran következtethetünk a felleléő folytonosságnak szinképben való elhelyezkedéséről. Természetes, hogy itt valódi és nem a szinkép elmosódásából származó folytonosságok lehetnek. ~~valódi~~

Elektrolitek szinképei a különböző oldószerekben változást szenvednek. Az alapszinkép sávjai eltolódhatnak és deformálódhatnak, utóbbiak új eredménye lehet, hogy az alapszinképből hiányzó sávok jelennek meg. Folytonos változások oka lehet az ionok solvatációja. A különböző oldószerekben kétféle solvatációval számolhatunk. Az egyik: oldószer molekulák léphetnek be az oldott ion koordinációs övébe, ez a kémiai solvatáció; vagy az oldott ionnak az oldószerre gyakorolt szerkezetváltoztató hatása mely kifelé folytonosan csökken, ez a fizikai solvatáció. Utóbbi abban mutatkozik, hogy az ion előterében a dipol-oldószer molekulák irányi-



tottan helyezkednek el, ellentétes töltésű részükkel az ion felé és ez i-  
ranjító hatás kivételével fokozatosan tovább adódik. A kémiai solvatació révén  
felvett oldószer molekulák részt vesznek az oldott ion mozgásában, rátkán  
adódnak át más ionnak, míg a fizikailag solvátált- oldószer molekulák la-  
zabb övben veszik körül az iont, felváltva más-más ion erőterében tartóz-  
kodhatnak.

A solvatació foka függ az oldat töménységétől. Míg oldatok  
ban az oldószer molekulák teljesen körülveszik az oldott ionokat és ekkor  
teljes a solvatació. Ha oldatban vesszük fel elektrolitok szinképét, ak-  
kor tulajdonképpen solvátált ion szinképet vizsgálunk. Természetes, hogy a  
solvatació foka fontos befolyást gyakorol az oldott ionok szinképre.

Az abszorbeáló ion mellett jelenlevő egyéb ionok elektro-  
mos tere Stark effektust hozhatnak létre. Ez is csak a sávok kiszélesedé-  
sét hozza létre, tehát folytonos változást okoz. Nagyobb koncentráció e-  
setén az ionokat körülvevő, koordinációs zónán kívül elhelyezkedő ellenté-  
tes töltésű ionok is éreztethetik hatásukat. Összenyomják a solvát-burkot  
és deformáló hatást gyakorolnak a központi ionra. Ez által a sávok kiszé-  
lesednek és eltolódnak.

A szinképben ugrásszerű változások akkor lépnek fel, ha az  
abszorbeáló molekula koordinációs övében történik változás. Ilyen válto-  
zások a desolvatació és komplexképződés. Az oldat töményedésekor bekövet-  
kező részleges desolvatació mind addig amíg csak a külső solvát-burokban  
játszódik le, csak folytonos változásokat, a sávok alakjának módosulását  
és a sávok eltolódását idézi elő. De ha a desolvatació útján a kémiai sol-  
vatació foka, vagyis a koordinációs övben megkötött oldószer molekulák szá-  
ma is megváltozik, vagy a koordinációs övben a oldószer molekulákat más i-  
onokkal vagy molekulákkal cseréljük ki, a szinképben új sávokat kapunk.  
Innek oka az elektronok energiájának megváltozásában rejlik, vagy a bevitt  
ionok vagy molekulák egymással más módon is kölcsönhatásba lépnek. Az ol-  
dott ion milyensége is fontos szerepet játszik az oldott anyagok szinké-  
pénél. Elemi testek atomjaiból keletkezett ionok kifele erősebb deformáló  
hatást gyakorolnak, akkor a legkülső elektrongyűrűjük nem zárt vagyis nem  
felel meg a nemesgáz-konfigurációnak. A szinképben ilyenkor jelentősen  
szemben jelentős sáv



változások jönnek létre, <sup>mint</sup> nemesgáz-konfigurációju ionok esetében.

### 7. Szilárd testek szinképei.

Szilárd testek szinképei akkor állnak legközelebb a gáz-  
alaku testek szinképeig, ha a kohéziós erők kicsinyek, vagyis a test  
sublimációs hője kicsiny. Közöséges hőmérsékleten gázhalmazállapotú tes-  
tek folyékony vagy szilárd állapotban kedvező alkalmat nyújtanak az öss-  
zehasonlításra, mivel ezekben a kohézió kicsiny.

Szilárd állapotban a szinképvonalak nem olyan élesek, mint  
gázállapotban. A megvastagodás annál nagyobb minél inkább ki van téve szom-  
szédos molekulák hatásának, az az elektronátmenet, amelyhez az illető szin-  
képvonal tartozik. Minél védettebb az illető elektrópálya annál élesebb  
marad a szinképvonal. Minél nagyobb a kohézió, annál nagyobb mértékű a meg-  
vastagodás és ekkor nagyobbak az eltérések a szilárd, folyékony és gáz álla-  
potú anyagok szinképei között.

### 8. Az abszorpciós szinkép.

Ha egy anyagi testen fény halad át, annak intenzitása gyen-  
gítést szenved. A gyengítés mértéke függ az anyagi test rétegvastagságától  
és egy állandótól. Ha  $d$  cm rétegvastagságú oldatra  $I_0$  erősségű monochromati-  
kus fénysugar esik és a rétegből kilépő fénysugar erőssége  $I$ , akkor Lambert  
törvénye szerint

$$I = I_0 \cdot e^{-\epsilon c d} \quad (7.)$$

E az 1 cm rétegvastagságú oldat extinciója.  $E = \epsilon c$ , ahol  $c$  az oldat kon-  
centrációja  $\text{gmol/l}$  liter egységekben,  $\epsilon$  pedig az oldat molaris extinció  
koeficiense adott hullámhossz mellett.

Ezt az egyenletet más alakban is kifejezhetjük, ha bevezet-  
jük a Bunsen féle dekadikus extinció együtthatót. Ekkor az összefüggés-  
nek általunk használt alakját nyerjük:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon c d} \quad (8.)$$

a Beer-Lambert féle egyenletet.

$\epsilon$  értéke a fenti egyenlet alapján kiszámítható. Egy és  
ugyanazon anyagnál is az értéke hullámhosszanként különböző. Ha az egyes



hullámhosszakhoz tartozó moláris extinciókoefficienseket grafikusan ábrázoljuk egy görbét nyerünk, mely jellemző a fénygyengítés hullámhosszonkénti eloszlására és egy anyagnál azonos kísérleti körülmények között mindig azonos. Ez az ugynevezett abszorpció görbe, mely az anyag abszorpció szinképet szemlélteti.

Beer törvénye szerint igen híg oldatokban  $\varepsilon$  független a koncentrációtól, ilyenkor szigorúan additívnek tekinthető.

$$E = \varepsilon c = \varepsilon_1 c n_1 + \varepsilon_2 c n_2 \quad (9.)$$

ahol  $n_1$  és  $n_2$  azoknak a kationoknak és anionoknak a száma melyekre az elektrolit molekula disszociációkor szétesik.

Az abszorpció görbét megkapjuk, ha egy koordináta rendszer abszcisszáján a besugárzott fény hullámhosszát  $\lambda$ , ábrázoljuk  $m\mu$  egységekben, ordinatáján pedig  $\varepsilon$ -t a moláris extinciókoefficiens, vagy ennek logaritmusát. A logaritmikus ábrázolást indokoltá teszi az, hogy az extinciókoefficiens értéke 0,02-100.000-ig minden értéket felvehet. Az abszcisszán a hullámhossz helyette a rezgésszámot használhatjuk,  $\nu = \frac{c}{\lambda}$  vagy mivel a  $\lambda$  meghatározása sokkal nagyobb pontossággal történik, mint a  $c$ -é, használhatjuk a hullámszámot,  $\nu' = \frac{1}{\lambda}$ , ez az 1 cm-re eső hullámok számát jelenti. Ennek az ábrázolásnak az az előnye, hogy a görbe közvetlenül alkalmas görbeanalízisre. A  $\lambda$ -as ábrázolásmód az elnyerés eloszlásáról nyújt szemléletesebb képet, viszont az  $\frac{1}{\lambda}$ -as ábrázolást az a körülmény is indokoltá teszi, hogy  $\frac{1}{\lambda}$  a sugarak energiájával egyenesen arányos.

#### 9. Az abszorpció görbe felvétele.

Az abszorpció görbe felvételénél elvileg két féle út lehetséges. Egyik esetben egy szigorúan meghatározott hullámhosszu fénysugarat bocsátunk a  $c$  koncentrációju  $d$  vastagságu vizsgálandó anyagon keresztül és meghatározzuk  $I_0/I$  értékét. A Beer-Lambert egyenlet átrendezésével nyerjük ehhez a hullámhosszhoz tartozó moláris extinciókoefficiens értékét:

$$\varepsilon = \frac{1}{cd} \log \frac{I_0}{I} \quad (10.)$$

$$\text{vagy} \quad \log \varepsilon = \log \frac{1}{c} + \log \frac{1}{d} + \log \log \frac{I_0}{I} \quad (11.)$$

a (11.) kifejezés jobboldalának mindegyik értékét ismerjük, tehát  $\log \varepsilon$  ki-



számítható. Ha ezt a mérést minden egyes hullámhossznál végrehajtjuk, meghatározhatjuk az ahhoz tartozó extinktionskoefficiensét és így a görbe felrajzolható.

Ezt a módszert alkalmazzuk a látnato szinkepterületen König-Martens spektralfotométerrel végzett méréseknél. A készülék lényege egy monokromátor, melynek segítségével meghatározott hullámhosszu fénysugár haladhat keresztül és nikollokból álló polarizációs berendezés, mellyel fénygyengítés mértéke, tehát  $I_0/I$  meghatározható. Ha küveták nélkül az azonos fényerősségnek megfelelő nikol állás  $\alpha_0$ , míg ha a küvetát a jobb oldali sugarmenetbe tesszük, a látóter jobb oldali része kevésbé fényerős lesz a nikolokat tegat el kell forgatni ahhoz, hogy a látóter mindkét része egyenlő fényerejűvé váljék, legyen ez a nikol állás  $\alpha_1$ . Ezután a küvetát a baloldali sugarmenetbe helyezzük és ugyanezen elv alapján kikeresünk egy másik  $\alpha_2$  nikol állást, ezekre nézve fennáll:

$$I_0/I = \frac{\tan^2 \alpha_1}{\tan^2 \alpha_0} \quad (12.)$$

$$I_0/I = \frac{\tan^2 \alpha_0}{\tan^2 \alpha_2}$$

a két egyenletet összeszorozzuk majd négyzetgyököt vonva nyerjük:

$$I_0/I = \frac{\tan \alpha_1}{\tan \alpha_2} \quad (13.)$$

a küvetának a sugarmenet jobb, illetőleg baloldali részébe való helyezésével a látóter egyenlő erősségű realitásával két szögértéket nyerünk.

Ezekből (13.) alapján  $I_0/I$  kiszámítható és így meghatározható a moláris extinktions koefficiens:

$$\epsilon = \frac{1}{c \cdot d} \log \left( \frac{\tan \alpha_1}{\tan \alpha_2} \right) \quad (14.)$$

kompensáció céljából a sugarmenet másik részében az oldószert tartalmazé küvette van, így a fénygyengítés hányadosából kiesik az oldószert fénygyengítéséből eredő rész.

A másik módszernél, melynek alapelve Scheibe-től származik, a fénygyengítés mértéke előre meghatározott érték és kikeressük azt a hullámhosszat, melyhez ez az előre meghatározott extinktions koefficiens tartozik. Ezt a módszert használjuk ultraibolya területen. Meghatározott küvetahossz és koncentráció mellett lefényképezzük egy folytonos vagy vonalas szinkepnek a vizsgálandó anyagon keresztül bocsátott részét, e mellé összehasonlító szinkepét ugyanezen szinkepet fényképezzük, de az intenzitá-



s at előzőleg meghatározott módon gyengítjük. Az összehasonlító szinképet azonos követta hosszú oldószeren keresztül vesszük fel ugyanolyan okból, mint a König-Martens készüléknél. A mérésre Scheibe féle követtaakat használunk, melynél a rétegvastagság 0,1 cm - 10 cm-ig változik. A Scheibe-féle követtaak üveghengerek, melyekre kvarclemmez fedő helyezhető.

A lemezen észlelt feketedés függ a megvilágítás időtartamától és intenzitásától. Az összefüggést a Bunsen-Roscoe féle egyenlet fejezi ki:

$$I_0 \cdot t_0^p = I \cdot t^p \quad (15.)$$

ahol  $p$  a Schwarzschild féle állandó, melynek értéke 1-hez közel áll és lemezfajtánként más és más. A Bunsen-Roscoe egyenlet érvényes az azonos feketedésű helyekre. Ha az összehasonlító szinképet is ugyanarra az időre exponálom, vagyis  $t = t_0$ , ebből következik, hogy azonos feketedésű helyek egyenlő megvilágításukat jelentenek. Ha kikeresem a szinképben azokat a helyeket ahol a két szinkép feketedése egyenlő, akkor annál a hullámhossznál a vizsgált anyagon keresztül is a fénygyengítés pontosan olyan mértékben történt mint az összehasonlító szinképénél. Mivel az összehasonlító szinképénél a fénygyengítés mértékét pontosan ismerjük, ezzel megkaptuk a kikeresett hullámhosszhoz tartozó extinkciós koefficienset. A követtaahossz változtatásával megkaphatjuk az elnyelési görbéhez tartozó extinkciós koefficiens értékeit.

Egy másik módszernél az összehasonlító szinképet kisebb időre exponáljuk  $t_0$ , míg a szinkép felvételénél  $t$  időre exponálunk. Az azonos feketedésű helyekre fennáll a Bunsen-Roscoe egyenlet. Elhanyagolással  $p=p_0$  és ekkor:

$$I_0/I = (t/t_0)^p \quad (16.)$$

és ebből a megfelelő extinkciós koefficiens:

$$\epsilon = \frac{p}{c \cdot d} \log \frac{t}{t_0} \quad (17.)$$

Az extinkciós koefficiens különböző értékeit a  $t/t_0$  megfelelő megválasztásával érhetjük el. Ez az u.n. idővariációs módszer. Ez kevésbé pontos, mert elhanyagolásokkal dolgozik.  $p$ -t állandónak veszi, pedig nem teljesen állandó, hanem  $t/t_0$  függvénye, másik elhanyagolása, hogy  $p$ -t 1-nek veszi. A valódi  $p$  értékeettől kis mértékben különböző. Az idővariációs módszer alkalmazása ott indokolt, ahol sem a követta hosszát sem a koncentrációt nem tudjuk változtatni.



hasonló módszer a forgószektoros eljárás is. Az intenzitás csökkentés itt a szektor nyílástól és a fordulatszámától függ. Azonos fordulatszám mellett az intenzitás csökkenése lineárisan függ a szektornyílástól. Kissé bonyolódik a helyzet a fénykepező lemezzel kapcsolatban, ugyanis azonos ideig tartó megvilágítás által létrehozott feketedés függ a megvilágítás módjától, tehát attól, hogy a megvilágítás egyfolytában vagy szakaszonként történt-e.

#### 10. A sávfelbontás módszere.

Az abszorpciós görbék analízisének az a célja, hogy az elnyelési görbét, mely általában több sáv összeolvadásából keletkezett, egyszerű u.n. normál sávok összegére bontsa és így kielemezze a görbéből az eredeti sávokat.

Az ideálisan szimmetrikus elektronugrásoknak megfelelő sávokat jól meg tudjuk közelíteni az eloszlási görbével. A görbeanalízis feltételezi, hogy minden görbe az ideális sávokból épül fel és a görbéken található deformálódások a sávok összeolvadásából keletkeztek. Az abszorpciós görbéken általában maximumokat, minimumokat és inflexiós pontokat találunk. A maximumok az abszorpciós sávoknak felelnek meg, a minimumok két-két sáv között elterülő abszorpció mentes területnek, az inflexiós pontok rendszerint két vagy több, különböző átmenetből eredő sáv összeadódásából származnak. Feltételezzük, hogy ha zavaró hatások nem lépnének fel és az egymáshoz közeledő, különböző eredetű sávok összeadódva egymás valódi alakját el nem takarnak a görbe menete a maximumok két oldalán szimmetrikus lenne.

A sávokat a görbeanalízis szempontjából két adat jellemzi: a maximum értéke  $\varepsilon_{\max}$  és a sáv félszélessége. A sáv félszélességének az értelmezését az ideális görbét meghatározó képletből adhatjuk meg:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\max} \cdot e^{-\left(\frac{\Delta\nu}{\delta}\right)^2} \quad (18.)$$

ahol  $\varepsilon$  az  $\varepsilon_{\max}$  maximummal rendelkező sáv valamely pontjához tartozik,  $\Delta\nu$  az  $\varepsilon_{\max}$  és  $\varepsilon$ -hoz tartozó abszcisszaértékek különbsége,  $\delta$  pedig a sáv félszélesség, avval a  $\Delta\nu$  értékkel egyenlő, amikor  $\varepsilon = \frac{\varepsilon_{\max}}{2}$ .

A görbét olyan koordináta rendszerben ábrázoljuk, melynek



abszcisszáján  $\nu \cdot \frac{4}{\lambda}$ -t vettük fel, ordinatáján pedig  $\varepsilon$ -t, vagy  $\log \varepsilon$ -t.  $\log \varepsilon$ -s ábrázolás esetén a képlet logaritmussal alakját használjuk:

$$\log \varepsilon = \log \varepsilon_{\max} - \left(\frac{\Delta \nu}{\nu}\right)^2 \cdot \log e \quad (19.)$$

akkor  $\lambda$  egy speciális értéke  $\Delta \nu$ -nak, amikor

$$\log \varepsilon = \log \varepsilon_{\max} - \log e = \log \varepsilon_{\max} - 0.4343 \quad (20.)$$

A savanalízisnél ezt az értéket használjuk és az ennek megfelelő sávokat határozzuk meg és rajzoljuk rá a grafikonra.

Felvesszük a  $\log \varepsilon_{\max}$  értéket, majd grafikusan levonunk belőle 0,4343-t. Az így kapott pontban leolvassuk a  $\Delta \nu$ -t, ez lesz a sávot jellemző  $\lambda$  érték. Ezután  $\Delta \nu = 1000, 2000, 3000 \text{ cm}^{-1}$  lépésekben haladva sorra kiszámítjuk a (19.)-ből  $\log \varepsilon$  értékeit és ezeket a  $\log \varepsilon_{\max}$  ordinátájától jobbra és balra felmérjük. A hosszadalmas számítás megtakarítására táblázatot készíthetünk a megfelelő  $\Delta \nu$ ,  $\lambda$  és  $\left(\frac{\Delta \nu}{\nu}\right)^2$  értékekhez. Amennyiben a nyert  $\log$  értékek nem lennének rajta a görbén,  $\log \varepsilon_{\max}$  értékét máshol kell felvennünk, esetleg  $\lambda$  értékét megfelelően változtatnunk.

Meg kell jegyeznünk, hogy (19.) csak akkor használható a moláris extinkciós koeficiensek meghatározására, ha legalább  $\varepsilon_{\max}$  és részben a sáv egyik szabadon álló ága vagy két szabadon álló ág részke ismert, ha a sávok elmosódottak, akkor  $\lambda$ -t csak úgy állapíthatjuk meg, ha a sávot előbb az egyenlet alapján megrajzoljuk. Természetes, hogy ennek az eljárásnak a pontossága aránylag kisebb lesz.

Ha a görbéken kifejezetten látható sávokat a megfelelő maximumoknál a sávok szélességének megfelelően választott sávfélszélességekkel megszerkesztjük, a görbe többi részét is felbonthatjuk. Ebből a célból a görbe és a már meglevő sávok extinkcióit  $\varepsilon$ -akat kivonjuk, és a különbség logaritmussal ugyanarra az ordinátára felvisszük. Ilyen módon a maradékból is sávokat kapunk, ezeket a (19.) segítségével ellenőrizzük. Ha a görbe alatt két természetes sávnak is van pontja, akkor mindkettőnek az extinkcióját le kell vonnunk a görbe megfelelő pontjának extinkciójából.

A görbeanalízis alapfeltevései nem felelnek meg teljesen a valóságnak, amennyiben a valóságos sávok sem mindig teljesen szimmetrikusak. A valóságban a sávok a vörös felé meredekebben, az ibolya felé ke-



vésbé meredeken esnek. A sávfelbontás ezenkívül mindig tartalmaz egy bizonyos foku szabadon választható részt, tehát egy bizonyos foku tetszőlegességet.

Az így nyert sávoknak a tapasztalat szerint a területe, nem pedig a magassága arányos az előidező elektronugrásokkal. A (18.) egyenletet integráljuk:

$$T = \int \varepsilon \cdot dV = \varepsilon_{\max} \int_0^{\infty} e^{-\left(\frac{dV}{\varepsilon_{\max}}\right)^2} dV = \varepsilon_{\max} \sqrt{\pi} \quad (21.)$$

A sávok területének kiszámítására ez utóbbi képletet használtuk. Azonban a sávok területét több tényező befolyásolhatja, ezért az abszorváló ionok, vagy molekulák nem pontos mértéke, mivel a terület az átmenetek valószínűségétől is függ. Ezért a területi adatok értékelésében óvatosan kell eljárunk.

### 11. Az elektronsávok eredete.

Sávfelbontással az abszorpciós görbéből kielemezett sávok elektronsávok. Létrejöttüknek az oka minden esetben a molekula elektronállapotának kvantumokban történő megváltozása. A szerint azonban, hogy a gerjesztett elektron a molekulán belül milyen helyzetet foglal el, az elektronsávok lényeges különbséget mutatnak.

A kvantumelmélet szerint az atommagokból és elektronokból álló rendszernek csakis meghatározott u.n. kvantumállapotai lehetnek. Az ezekhez tartozó pályák a kvantumpályák. Az elektrorpálya fogalma ma nem egészen értelmezett, de a pálya fogalom helyébe lépő töltés eloszlásra vonatkozólag a viszonyok csaknem teljesen hasonlóak. Az elektrorpályák a rendszer dinamikai viszonyai által megszabott pályák közül a kvantumfeltételekkel kiválasztott pályák. A kvantumpályák kialakulása minden esetben az atom ill. molekula potenciáletterétől függ.

A molekula potenciáletterétől függően a gerjeszthető elektron pályája két féle lehet. 1. ha a molekula egyes részeiben magas potenciál falak vannak, akkor az elektrorpálya csak az ezek által meghatározott potenciálvölgyben lehet, az elektron ebben az esetben egy kis térre van szorítva. A szerint, hogy ezek a potenciálfalak a molekula milyen alkotórészeihez tartoznak beszélhetünk az elektrorpályának egy egy atomhoz, vagy atomcso-



porthoz való kötöttségéről. Ha a gerjesztett elektronpálya is ebben a potenciál völgyben marad, akkor a gerjesztés a molekula meghatározott részének a gerjesztését jelenti csak.

2. A molekula potenciál tere olyan is lehet, hogy nagyobb potenciálfalak nincsenek, és minden elektron kiterjedhet az egész molekulára. Ebben az esetben a gerjesztés az egész molekula egységes elektronrendszerének a gerjesztését jelenti.

A kétféle határeset között közti típusok lehetségesek. Az elektronsávok eredete a kétféle gerjesztésnek megfelelően kétféle lehet. Első esetben a molekulán belül a gerjesztés meghatározott csoportokhoz tartozik. Az energia nivók bizonyos mértékben függetlenek a molekula többi részétől. Így ha ezt a csoportot más molekulába visszük be, vigyázva arra, hogy a potenciáltér továbbra is független maradjon, ekkor ugyanazon a helyen megjelenő abszorpciós sávot kapunk. Ezeket a szerkezeti csoportokat, melyek gerjesztésének egyértelműen bizonyos sáv, vagy sávcsoporthoz felel meg kromofornak nevezzük. Ha két kromofort egy molekulában úgy egyesítünk, hogy a potenciálfalak egymást lényegesen ne befolyásolják, külön-külön mindkét kromofor a reál jellemző elnyelési sávokat mutatja és a molekula szinképét a két komponens szinképének összegéből kapjuk.

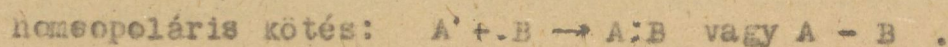
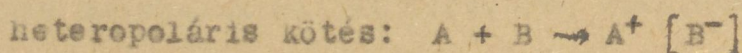
Másik esetben a gerjesztési lehetőség tartozhat az egész molekulához. Ebben az esetben nem beszélhetünk a molekulán belül az egyes csoportok gerjesztéséről. Általánosított értelemben ekkor az egész molekulát mondhatjuk kromofornak. Ha a molekulát nagyobb egységbe építjük bele úgy, hogy a molekula potenciáltere minél kisebb változást szenvedjen, az elnyelési szinképben változatlanul megjelennek a molekulára jellemző elektronsávok. A kromoforok a molekulán belül új kromoforrá olvadtak össze, úgyhogy a molekula szinképe ebben az esetben lényeges különbséget mutat a komponensek szinképéhez képest. Jelen esetben az elnevezés némiképp helytelen, mivel a kromofor elnevezés meghatározott potenciáltérrel rendelkező csoportra vonatkozik, és a molekulában éppen ez változott meg lényegesen. A csoportok kölcsönhatása folytán a potenciálfalak eltűntek és így az elektronpálya az egész molekulára kiterjed. A molekula szinképe a potenciálfalak változásától függően különböző kapcsolatban lehet a komponensek szinképével: bizonyos eltolódással



vagy deformációval megmaradhatnak az eredeti sávok, vagy a molekula teljesen új elektronrendszert alkothat, ahol az energia viszonyok egészen megváltoznak úgyhogy az eredeti sávokkal semmi kapcsolatuk nincs.

### 12. Homeopoláris kötés és heteropoláris kötés.

A vegyületeket általában két csoportra oszthatjuk: homeopoláris és heteropoláris vegyületekre, melyek egymástól a kötésmódjukban különböznek. Homeopoláris kötésben a kötő elektronpárok a két atom között közösek. Heteropoláris kötés akkor jön létre, ha egy atom egy vagy több elektront átad egy másiknak, mikor a keletkezett ionok ellentett töltésük folytán összetartják egymást. Ezek a kötéstípusok csak szélső típusok és közöttük sok átmenet lehetséges, a szerint, hogy az elektron átadása teljes, vagy részleges. A két szélső kötéstípus a következő egyenletekkel jellemezhető:



Az elemek vegyértékeinek száma egyszerű összefüggésben áll az atomszerkezettel, ill. a periódusos rendszerrel. Heteropoláris esetben a pozitív atom vegyértékeinek száma annyi, ahány elektront leadhat, a negatív atomé pedig annyi, ahányat a legkülső elektrongyűrűjébe felvenhet. Homeopoláris kötés képzéséhez az atomnak legalább egy páratlan elektronjának kell lennie és képesnek kell lennie a legkülső gyűrűjébe legalább egy további elektron felvételére. Homeopoláris kötésnél a molekulákban nincs poláros ellentét nem választható szét pozitív ill. negatív töltésű részekre, rács-szerkezetnél a rácspontokban maga a molekula foglal helyet. Szoros értelemben vett elektrolytes disszociációról nem beszélhetünk, oldatban is molekulák alakjában jelennek meg.

Heteropoláros molekulák pozitív és negatív töltésű részekből állanak, elektrolytes disszociáció alkalmával pozitív és negatív ionokra disszociálnak és csakis a hő okozta disszociációnál keletkeznek elektromosan semleges atomok. Az összetartó erők az ellentétes töltésű részek között a Coulomb-féle elektrosztatikus vonzó erők.

A homeopoláris kötés tulajdonságait Pauling értelmezte. A ho-



homeopoláris kötésnél a két vegyülő atom egy-egy páratlan elektront ad és ez hozza létre a kötést. Amikor a kötés létrejön az elektronok spinjei ellenkező értelműek, ugyanogy a rendszer eredő spin-impulzusához nem járulnak hozzá. Két olyan elektron, mely ilyen kötőpárt alkot nem vehet részt más atomok addicionálásában. Az egyes elektronpár-kötéshez tartozó főrezgések jellemzésére nem kell mást megadnunk, mint mindkét atom egy-egy sajátfüggvényét.

### 13. Koordinációs kötés.

Látványosan eltérően viselkednek a komplex vagy koordinációs vegyületek, melyek klasszikus elmélete Wernertől származik. Werner szerint a komplex vegyületeknek mindig van egy központi magja, rendszerint több vagy értékű pozitív töltésű ion. E körül az elektromos töltés következtében elektrosztatikus erőter jön létre. Ennek hatására, vagy ellentétes töltésű ionok vagy semleges molekulák az ion közvetlen közelében u.n. mellékvagyértékkel megkötődnek. Az elsődleges övben megkötött gyökök elektromosan semleges molekulák is lehetnek, és ekkor az ion töltése változatlan marad. Ahhoz, hogy elektromosan semleges képződmény álljon elő egy távolabbi övben is történik megkötés. Éppen olyan számban kötődnek meg ellentétes töltésű ionok, hogy semleges molekulát kapassunk.

Az elsődleges övet, ahol mellékvagyértékkel történik a kötés koordinációs övnek nevezték, azt a számot, mely szerint ebben az övben az alkotórészek megkötődnek koordinációs számnak nevezzük. A koordinációs öv kialakulása után maradt elektromos töltés semlegesítése a külső u.n. ionogen övben történik. Werner szerint a koordinációs övben mindig elektrosztatikus erők hozzák létre a kötést. Szerinte a kötés erőssége az alkotórészek közelségének a következménye. Sidgwick elmélete szerint a homeopoláris kötéshez mindkét atom egy-egy elektronnal járul. Lehetséges azonban, hogy mindkét kötő elektront ugyanaz az atom adja. Ilyenkor koordinációs kötésről beszélünk. A kötéseket vázlatosan leírhatjuk:

homeopoláris kötés:  $A^{\bullet} + \cdot B \rightarrow A:B$

koordinációs kötés  $A: + B \rightarrow A:B$  vagy  $A \rightarrow B$

Ez a kötés nem alapszik poláris ellentéteken, mivel mindkét kötő elektron ugyanattól az atomtól ered és mivel eredetileg mindkét atom



elektromosan semleges volt olyan dipolmomentumnak kell létrejönnie, amelyben A atom pozitív B atom pedig negatív töltést visel. Sidgwick A-t donátornak, B-t acceptornak nevezte. Elmélete szerint a koordinatív kötés a homeopoláris kötésnek az a speciális esete, amikor a kötő elektronokat a megkötött gyökök adják. Erre a célra a koordinatív kötés gyökök igénybe nem vett elektronpárjaikat szolgáltatják.

Ezt látnatjuk pl. a cobaltnak ammoniával alkotott komplexeinél. Az ammonia elektroneloszlása a következő:



/• a hidrogén elektronjai, • a nitrogén elektronjai/

Amint látnatjuk itt még egy fel nem használt elektronpár van, ez létrehozhat semipoláris, vagy koordinatív típusú homeopoláris kötést.

A komplex képződésénél a központi ion körül rendszerint nemesgáz konfiguráció alakul ki. Ezt szemléltethetjük egy pár példán: A 3 pozitív töltésű cobalti ionnak 24 elektronja van, 6 molekula ammoniával képezett vegyülete esetén mindegyik ammonia egy elektronpárt ad, összesen 12 elektront, a cobalt körüli összes elektron száma tehát 36, megegyezik a krypton elektronjainak számával. A 3 vegyértékű vasnak szintén 24 elektronja van, 6 cyánnal ismét a krypton, nemesgáz konfiguráció áll elő.

	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f
Co atom	2	2	6	2	6	7	2			
Co <sup>+++</sup> ion	2	2	6	2	6	6				
Fe atom	2	2	6	2	6	6	2			
Fe <sup>++</sup> ion	2	2	6	2	6	6				
Kr atom	2	2	6	2	6	10	2	6		

De nem kapunk minden esetben nemesgáz konfigurációt.

Komplex képződésnél a központi ion elektronokat kap, ezeket is bizonyos mértékben be kell építenie az elektrongyűrűjébe a meglevő pályáinak a továbbépítésével. Mivel a különböző pályákon nem helyezkedhetik el teljes szerinti számú elektron, másrészt a különböző pályák különböző típusú és erősségű kötést jelentenek Pauling feltételezte, hogy az egyes pályák összekeveredése hibridizációja következik be és ennek az az eredménye, hogy az összes megkötött gyök egyforma erősséggel kötődik, egyforma új hibridizált pályákon keringő elektronpárokkal. Figyelembe kell azt is vennünk, hogy



itt már tulajdonképpen molekulapályákról van szó, és ezek mindig változnak az eredeti atompályákhoz képest. Az egész komplexen keresztül molekulapályák alakulnak ki, az elektronok cserélődése az egész molekulára kiterjedhet.

Sidgwick koordinációs kötéselméletéhez kapcsolódva Tsuchida elméletet állított fel, melyben a kémiai kötéstípusok egységes felfogását vezet be. Sidgwick koordinációs kötésfelfogása sok tekintetben elszigetelten áll a többi kötéstípustól és Tsuchida célja az volt, hogy az egyszerű és komplex vegyületek között ezt a különbséget eltüntesse.

Szerinte a heteropoláris és a homeopoláris kötés között a különbség csak fokozatbeli. Ezt a felfogást a fenchloridokon vizsgálta. A chromichlorid sokmagvú komplex, amelyben 8 chlor ion van oktaeder alakban minden chromi ion körül. Szilárd cobaltichloridban az elektronszomszédos kötések kevésbé kifejezettek. Kristályszerkezeti vizsgálatokból azonban kiderült, hogy ez is sokmagvú komplex. A mercurichlorid is homeopoláris vegyület. Az ezüstbromid színe Tsuchida szerint a második abszorpciós sávval ered, ezt pedig felfogása szerint a koordinatív kötés elektronok átmenetei okozzák. Tenát az ezüstbromid felépítésében nemcsak a heteropoláris, hanem koordinációs kötés is szerepet játszik. A szinkép vizsgálatokból kiderült, hogy még a natriumchloridnak is van gyenge törekvése a koordinációra, pedig a natriumchlorid a heteropoláris kötés típusvegyülete. Ezek az észlelések arra mutatnak, hogy nem lehet éles határt vonni az egyes kötéstípusok között. Ezért Tsuchida egységesíti a kötésmódokat és mindegyiket koordinációs kötésként kezeli. A koordináció nem egyéb, mint az acceptor és a donátor koordinációs számának kölcsönös telítése, ezért bármely vegyületben bármely ion vezető középponti ionnak. Rendszerint fém-kationokat szoktunk középponti ionnak venni, és ha feltételezzük, hogy köréje ionok, molekulák és elektronok koordinálhatók, akkor az egyszerű és komplex vegyületek konfigurációja megadható.

Tsuchida konfiguráció megállapításait példák hosszú sorával támogatja. De akad néhány vegyület, mely nem tesz eleget a Tsuchida szabályainak, ezért elméletét ma még nem fogadhatjuk el fenntartás nélkül.



#### 14. A szerkezet és szinkép közötti összefüggés.

A molekulák szinképe rendkívül szoros kapcsolatban van az elektron eloszlásukkal. A gyakorlatban azonban nem ismerjük az elektroneloszlást, kifejezésükre nincsenek szimbolumaink de a molekula szerkezetére vonatkozó ismereteinket bizonyos jelekkel a kémiai szerkezeti képletekkel kifejezhetjük. A szerkezeti képlet kialakulása a kémiai tapasztalatokban gyökerezik. Bizonyos esetekben a szerkezeti képletek egyértelmű vonatkozásban vannak az elektron rendszerekkel. Kromoforok elektronparjai a szerkezeti képlet vegyértékvonalának felelnek meg, egyes kötésnek egy elektronpar stb. Ilyen esetekben a szinkép és szerkezeti képlet között egyszerű összefüggés van.

A kromofor elmélet összefüggéseket keres a vegyületek kémiai szerkezete és abszorpciós szinképe között. Ha a kémiai szerkezeti képletek a molekula elektroneloszlásának tökéletes képei lennének, akkor az összefüggéseket könnyen áttekinthetnők. Gyakorlatban megszoktuk a kémiai képletek használatát, úgyhogy a kromofor elméletet ezekre kell alapítani.

A kémiai szerkezet és a szinképek közötti összefüggés megállapítására több módszer van. Az egyik módszer kísérletező, empirikus módszer. Ennek alapelve az, hogy megfelelően kiválasztott vegyületcsoport egyes vegyületeinek szinképét határozzuk meg. A szerkezeti képletek és a szinképek párhuzamos összehasonlításából empirikus összefüggéseket állapítunk meg.

Az empirikus módszer nem keresi a mélyebb összefüggéseket, ezeket átengedi az eredményeit magyarázó elméleteknek. Célja hogy összehasonlító módon kvantitatív összefüggéseket állapítson meg a szerkezet és szinkép között.

A kromoforok tulajdonságára nézve megállapította, hogy azok általában telítetlen elektronnéjjal rendelkező nagyobb atomsúlyú átmeneti elemek; kettős vagy hármas kötéssel felírható vegyületek, vagy atomcsoportok, vagy gyökök, közös vonásuk a telítetlenség. Arra, hogy milyen szerkezeti képlettel rendelkező vegyületek szinképei lesznek egymáshoz hasonlóak, az empirikus módszer még nem tudott egyértelmű összefüggést megállapítani.

Egyes vegyületeknél a szubsztituensek két féle változást hozhatnak létre. Eltolhatják a sávokat a rövidebb, vagy hosszabb hullámhosszak felé.



Az előbbi hatást hypsochrom, az utóbbit bathochrom hatásnak nevezzük. A hypsochrom szubsztituensek közös tulajdonsága erős elektronaffinitásuk, a molekulán belül az elektronfelhőt magukhoz vonzzák, ezeket negatív szubsztituenseknek nevezzük, ezzel szemben a bathochrom hatást gyakorló gyökök pozitív szubsztituensek.

Ha két kromofort vizsgálunk, akkor a szinkép az egyes kromoforok szinképéhez képest némely esetben additive mutatkozik, a kromoforok jellemző sávja megmarad, de kisebb-nagyobb deformálódásokat, eltolódásokat szenvedhet. Azonos kromoforok kapcsolódása esetén az abszorpciós maximumok a sávterület majdnem lineárisan nő a kromoforok számával. A legerősebb eltérést az alapkromoforral szemben rendszerint az első kicserélődés okozza. Nagyon sok esetben az alapkromofornak megfelelő sáv megmarad, csak a szubsztitúcióval nagyon erős eltolódást szenved a látható irányában.

Az oldószerhatásra vonatkozó kísérletekből megállapították, hogy ez sokszor meglehetősen jelentős lehet. Az oldószer befolyása függ az oldott anyag dipól momentumától, vagyis attól, hogy elektromosan szimmetrikus-e vagy sem, és függ az oldószer dipól momentumától, hogy az oldószer poláris vagy apoláris és az oldott anyag polarizálhatóságától ill. deformálhatóságától. Oldószerhatással kapcsolatban sávok tolódhatnak el, vagy új sávok jelenhetnek meg.

### 15. Kvantumkémiai módszerek.

Az empirikusan kapott összefüggések értelmezésére a klasszikus kémiai szerkezeti képletek nem kielégítőek. Ennek a ténynek a magyarázatát abban kell keresnünk, hogy a szerkezeti képletek a viszonyokat túlságosan leegyszerűsítik, a valóságban a helyzet mindig sokkal bonyolultabb úgy hogy ezek a képletek bizonyos esetekben felmondják a szolgálatot.

Elvileg egy másik út követhető: A kvantummechanika segítségével kiszámíthatjuk a potenciáalterek figyelembevételével az atom, ill. molekula energianívóit. Ennek több közelítő módszere alkalmas kémiai problémák tárgyalására.

A kvantummechanika kiinduló pontja az a tény, hogy az elektron-



nak nem állapítható meg egyidejűleg a helye és sebessége. A hely meghatározás pontossága nagy fokú bizonytalanságot jelent a sebességére vonatkozólag. Ezt fejezi ki a Heisenberg féle bizonytalansági reláció:

$$\Delta p \cdot \Delta q \approx h$$

$\Delta p$  a helykoordináta,  $\Delta q$  az impulzuskoordináta.

Ha fizikai mennyiségeket mérünk, ez beavatkozást jelent a rendszer állapotába. Makroszkopikus rendszernél ez elhanyagolhatóan kicsiny, de az elektron helyének a megállapítása olyan beavatkozást jelent a rendszerrel vonatkozólag, mely nagyságrendileg egyenlő a mért mennyiséggel. Mivel a pálya meghatározásához szükségünk van a hely és a sebesség egyidejű ismeretére, ez a Heisenberg féle határozatlansági reláció értelmében lehetetlen, a pálya fogalma elveszti értelmét. Helyette a kvantummechanika a valószínűségi hullám fogalmát vezeti be. A hullám sűrűsödési pontja a részecske sebességének megfelelő sebességgel terjed. A különbség a régi felfogással szemben az, hogy az elektront nem rögzítjük a tér meghatározott pontjára, hanem a tér összes pontjai lehetségesek számára egy bizonyos meghatározott valószínűséggel. Ha az elektron egy atom potenciál terében végzi mozgását, a statisztikus eloszlást a potenciál függvény fogja meghatározni. A rendszer statisztikus állapotát jelző hullámfüggvények az u.n. sajátfüggvények. A hullámfüggvény négyzete egy pontban megadja annak a valószínűségét, hogy ott az elektront megtaláljuk. Így a kvantummechanikával lehetségessé vált a homeopolaris kötés értelmezése és sok elektron probléma elvi és gyakorlati tárgyalása. Ezek az eljárások a Schrödinger-féle egyenlet valamely megoldható esetéhez csatlakoznak és a viszonyokat a megoldott esetből mint perturbációt vezetik le. Ilyen közelítő módszerek: molekulapályák módszere, a vegyértékszerkezetből kiinduló módszer és a doboz modell statisztikus módszere.

A molekula pályák módszerének alapelve, hogy minden egyes elektron olyan állapotban van, hogy mozgása közben pályája a molekula összes atomaira kiterjed. A kiindulási állapotnál egyetlen elektront tekint az összes atomok és elektronok átlagos potenciál terében. Ez egy elektron probléma, melyetkevessé befolyásol a bonyolult potenciál eloszlás. Ez a számítás minden egyes elektrontra elvégezhető. A perturbáló hatást az egyes elektro-



nok kölcsönhatása fogja jelenteni. Így a kölcsönhatási energia kiszámítható és a sajátfüggvények is meghatározhatók. A sajátfüggvények ismeretével kiszámítható a molekula egyes részeiben az átlagos töltés eloszlás.

A molekulapályák módszerét fel lehet használni a szinkép közvetlen értelmezésére. A számolási metódus lehetőségeket nyújt az energiaértékeke kiszámítására. A módszer előny, hogy igen sok főleg szerves vegyület esetén alkalmazható. Hátránya, hogy lemond minden kapcsolatról a klasz-szikus vegyérték strukturák kémiájával.

Aromás vegyületek kvantummechanikai tárgyalására Otto Schmidt eredmények alkalmazott egy/eyszerű eljárást az u.n. doboz modell módszert. Ha ugyanis egymástól meghatározott távolságban nagy potenciálfalak állanak szemben, a részecskének csak ezek között a falak között van mozgási lehetősége. Otto Schmidt eljárásának alapgondolata: Aromás vegyületeknél, mint pl. benzolnál az atommagok és elektronok rendszere képviseli a doboz falát alkotó magas potenciálfalat. A benzol doboz modellja: hengeres doboz, alapkörének sugara közel azonos a benzol molekula sugarával. A doboz méreteiből kiszámította a benzol lehetséges energia értékeit, a gerjesztési energiát és meglehetősen jó értéket kapott.

A módszer jól alkalmazható kondenzált gyűrűs vegyületeknél. Előnye, hogy a számolási módszere nagyon könnyű, hátránya, hogy nagyon leegyszerűsíti a viszonyokat.

A vegyérték strukturákon alapuló módszer alapgondolata a benzol esetén a következő: A benzol 6 elektronját páronként kettős kötésekbe összefogja, így a következő kötéstípusok képzelhetők el:



Ezek közül kettő megfelel a Kekulé féle elképzelésnek, a másik három a De-  
far-féle benzol modellnek. Ezeket a felírt kötéstípusokat vegyérték strukturáknak nevezzük. Minden egyes vegyérték strukturához egy sajátfüggvény tartozik, ez jelzi a vegyérték strukturának megfelelően az elektronok eloszlását. A módszer fontos megállapítása az, hogy a benzol molekula valódi állapotát nem ez a sajátfüggvények valamelyike írja le, hanem ezek a különböző vegyérték strukturák rezonálnak és a molekulák sajátfüggvénye a vegy-



értékstrukturák saját függvényeiből tevődik össze. A rezonancia eredménye, hogy az alapállapot stabilissá válik. Ha ugyanis kiszámítjuk bármely vegyület ill. vegyérték strukturának megfelelő képződési ill. égéshőt, akkor a kísérletileg talált értéknél nagyobbakat kapunk. A különbség jellemző a molekula stabilizálódására és mivel ennek oka a rezonanciában rejlik, rezonancia energiának nevezzük.

A vegyérték strukturák módszerénél a molekula pályák módszerével szemben a különbség a kezdetben választott sajátfüggvényekben van tehát a két féle módszer más és más oldalról, más és más alapfeltevésekkel igyekszik a problémát megközelíteni.

A módszer használatossága egyrészt a számolási módszer egyszerűbb voltában rejlik, másrészt a kromofor elmélet szempontjából egyik legfontosabb fogalom a rezonancia fogalma. Ezzel tudjuk értelmezni bizonyos kromoforok kölcsönhatását. Hátránya, hogy nem veszi figyelembe a poláris struktúrákat. Ezek azok a vegyérték strukturák, melyekben a molekulán belül pozitív ill. negatív töltött atomok jelennek meg. Ezeknek sokszor nagy szerepük van a szinkép szempontjából.



## Kísérleti rész.

### Bevezetés.

Komplexek fényelnyelésének vizsgálataival sok kutató foglalkozott. Kutatásaik közben több elmélet vetődött fel a komplexek szerkezete és fényelnyelése közötti összefüggésre vonatkozólag. Chromi komplexekkel kevés kutató végzett vizsgálatakat, aminek oka ezek nehéz előállításmódja és bomlékonysága. A régebbi vizsgálatoknál könnyen előállítható vegyületek szinképet igyekeztek felvenni, mivel az egyszerű komplexek előállítása körülményes, viszont azok szerkezete sokszor bonyolódottabb volt és ez a szinképek magyarázását is megnehezítette. A fényelnyelésre vonatkozó elméletek használhatóságának megvizsgálása céljából szükséges újabb kísérleti adatok gyűjtése, mivel a régebbi adatok nem terjedtek ki a szinkép elég széles területére.

A régebbi vizsgálatoknál a cél az volt, hogy minél különbözőbb  $\lambda$  típusu komplexek elnyelési görbéinek összehasonlítása alapján meg lehessen állapítani a határokat, amelyek között azok szinképe változhatik. Ezek után célszerű volt a komplexek egy bizonyos csoportjának beható vizsgálata, hogy az egyes atomok és atomcsoportok hatása felderíthető legyen. Ezért fogtam a chromi komplexek vizsgálatához, melyek közül az állandó amino és aquo komplexeket vizsgáltam, melyek között a semleges gyökök helyett több rhodanato és chloro csoportot tartalmazó komplex is van.

### 1. Kísérleti eljárás mód.

Az extinkció koefficiens meghatározására 700-440  $m\mu$  között a Schmidt és Haensch cég által gyártott König-Martens-Grünbaum féle spektrálfotométert használtam. A látható és az ultraibolya határán sáv fellépése esetén 460-360  $m\mu$  között a Rutherford-prizmával ellátott "Gitterspektroskop mit Kamera" jelzésű készülékkel, ultraibolya területen 400-200  $m\mu$ -ig a Zeiss cég "Spectrograph für Chemiker" jelzésű készülékével dolgoztam. A kísérleti eljárás részleteire vonatkozó leírások Kiss és Gerendás dol-



gozataiban megtalálhatók.

A vizsgált vegyületeket az eredeti irodalmi adatok alapján állítottam elő, a régebbi előállítási módokat többé-kevésbé átalakítottam. A vegyületek pontos összetételét kvantitatív analízissel ellenőriztem, a chromot határoztam meg Zulkovsky módszere szerint. Ebből acélból a komplexeket kénsavval elroncsoltam, a képződött chromisulfátot lug és hydrogenhyperemid segítségével chromattá oxydáltam és ezt határoztam meg jodometrikus úton. Ha a chromtartalom egyezése nem volt elegendő a vegyület tisztaságának bizonyítására, ammonia meghatározást is végeztem. A nem kielégítő tisztaságú anyagokat többszöri átkristályosítással tisztítottam. Mind erre a célra, mind az oldatok készítésére lugos káliumpermanganátrol jénai normál üvegedényből kétszer desztillált vizet, ill. spektroszkopiai célokra tisztított 96 %-os aethylalkoholt használtam.

A vizsgálandó komplexekből azok extinkciójának megfelelően 0,05 - 0,0001 moláris oldatokat készítettem. Az oldatokat 1G4-es jénai szűrőtégelyen átszűrtem, hogy teljesen foszlány mentesek legyenek.

A vizes oldatban könnyen átalakuló  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$  és  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$  komplexeiből a felvételek során többször készítettem friss oldatot. A külső ionogén övbe lehetőleg olyan ionokat vittem be, melyeknek saját fényelnyelésük nincs, így a felvételnél ezek nem zavarhatnak. Ha ez nem volt lehetséges, akkor a rhodanato ion fényelnyelését ismerve, a kísérletileg kapott görbéből számítással határoztam meg magának a komplex ionnak a fényelnyelését. A vízben oldhatatlan  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{SCN})_3]$ ,  $[\text{CrPy}_2(\text{SCN})_4]^-$  és  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]^+$  ionokat aethylalkoholban,  $[\text{CrCl}_6]^{-3}$  iont 11,792 moláris p.a. sósavban vettem fel. Ilyen esetekben az összehasonlító szinképet az oldat készítéséhez használt oldószerezrel vettem fel.

#### 62. A kísérleti adatok ismertetése.

A moláris extinkció koefficiens  $\epsilon$  értékét egy bizonyos hullámhossz  $\lambda$  mellett a Beer-Lambert törvény adja meg:

$$\epsilon = \frac{1}{c \cdot d} \cdot \log \frac{I_0}{I} \quad (23.)$$



Az ábrákban a  $\log \varepsilon$  és  $\lambda$  által meghatározott görbékét tüntettem fel. A 2. sz. táblázatban megtalálhatók a sávok maximumai  $m\mu$ -ban és  $\log \varepsilon$  értéke a maximum helyén. A nem szabadon álló sávokat zárójelbe tettem, az összetett sávokat csillag jelzi.

1 sz. táblázat

komplex	$\lambda$	$\log \varepsilon$	$\lambda$	$\log \varepsilon$	$\lambda$	$\log \varepsilon$
I.			470	1,54	352	1,53
II.			490	1,90	(376)	1,57
III.			500	1,97	(391,5)	1,57
IV.			504	1,95	(401)	1,57
V.			520	2,02	(402,5)	1,67
VI.			560	2,14	430	1,90
VII.			518	1,85	(392)	1,87
VIII.			524	1,89	(404)	1,74
IX.	690	0,4	484	2,07	370	1,80
X.			540	2,09	(418)	1,13
XI.			500	1,50	379	1,69
XII.			512	1,47	382	1,35
XIII.					365	3,19
XIV.	(678)	0,36	545	1,30	404	1,26
XV.			584	1,04	411	1,117
XVI.			587	0,95	431	1,19
XVII.			620	1,25	(442)	1,35
XVIII.			670	1,38	482	1,39
XIX.	(660)	0,03	464	1,67	352	1,60
XX.			570	1,78	422	1,775
XXI.			532	1,66	396	1,595

Minden ábrába mint alapgörbét berajzoltam a  $\log \varepsilon$  görbét.

I.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$  elnyelési görbéjében (1. ábra 1.) két maximum található 470 és 352  $m\mu$ -nál. Meredeken felszálló ága kezdődik 260  $m\mu$ -nál. Méréseim jól egyeznek Tsuchida és munkatársai, továbbá Samuel és Uddin méréseivel.

II.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{SCN}]^{+2}$  elnyelési görbéje (1. ábra 2.) meredek felszálló ággal kezdődik, két éles sáv van 490 és 293  $m\mu$ -nál és egy elmosódott 376  $m\mu$ -nál. Tsuchida eredményeivel igen jó az egyezés az első sávot illetően, a második sávot azonban 614  $m\mu$ -nál eltolva észlelte.

III.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})_2]^{+}$  elnyelési görbéjében (1. ábra 3.) két éles sáv 500 és 292  $m$ -nál és egy erős inflexió 376  $m\mu$ -nál található. A görbe lefutása meglehetősen hasonló az előző vegyületéhez.

IV.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{SCN})_3]$  elnyelési görbéje (1. ábra 4.) két sávból 504 és 293  $m\mu$  és egy inflexióból áll 401  $m\mu$ -nál. A görbét 95 %-os aethylalko-



holban vettem fel.

V.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]^-$  elnyelési görbéjében (1. ábra 5.) 520 és 297  $\text{m}\mu$ -nál két sávot 402,5  $\text{m}\mu$ -nál egy erős inflexiót észleltem. Felvételem jól egyezik Tsuchida és munkatársai méréseivel, a negyedik sávot a szerzők 263  $\text{m}\mu$ -nál észlelték.

VI.  $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{-3}$  elnyelési görbéje (1. ábra 6.) három sávból áll 580, 430, 294  $\text{m}\mu$  és két mellék maximumból áll 604 és 340  $\text{m}\mu$ -nál. Méréseim 6-10  $\text{m}\mu$  eltéréssel megegyeznek Tsuchida méréseivel, azonban ő a 278  $\text{m}\mu$ -nál is észlelt sávot.

VII. cis  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3\text{H}_2\text{O}]$  elnyelési görbét (2. ábra 2.) a rossz oldékonyság miatt csak 620  $\text{m}\mu$ -tól vehettem fel. A görbében két sáv 518 ez összetett sáv és 302  $\text{m}\mu$  és egy erős inflexió van 392  $\text{m}\mu$ -nál.

VIII. trans  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3\text{H}_2\text{O}]$  elnyelési görbéjében (2. ábra 3.) két éles sávot 523 és 299  $\text{m}\mu$  és 400  $\text{m}\mu$ -nál erős inflexiót találunk. Az első sáv felszálló ágánál mellékmaximum van 572  $\text{m}\mu$ -nál, mely a több rhodanato csoportot tartalmazó komplexeknél jelentkezik.

IX. trans  $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{SCN})_2]^+$  (en = aethyléndiammin) elnyelési görbéjében (2. ábra 4.) négy sáv látható, melyek közül az egyik a vörös határán jelentkezik 690  $\text{m}\mu$ -nál a többi sáv hullámhosszai: 484, 370 és 304  $\text{m}\mu$ , 230  $\text{m}\mu$ -nál inflexiót találunk.

X.  $[\text{Cr}(\text{Py})_2(\text{SCN})_4]^-$  (Py = pyridin) elnyelési görbéje (98 %-os aethylalkoholban, 2. ábra 5.) három éles és két meglenhetösen elmosódott sávból áll 540, 326, 262,5 és 418, 240  $\text{m}\mu$ -nál. Az első három sáv azonos a többi rhodanato komplexnél található sávval, 262,5 és 240  $\text{m}\mu$ -nál a pyridinre jellemző sávok gyengébben jelentkeznek, mint más pyridin komplexnél, de emiatt a rhodanato komplexekre jellemző kb. 295  $\text{m}\mu$ -nál található sáv a látható felé, tolódott el.

XI.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{+2}$  elnyelési görbéje (3. ábra 2.) két sávból áll 500 és 379  $\text{m}\mu$ -nál, 244  $\text{m}\mu$ -nál egy felszálló ága van. Felvételem jól egyezik Tsuchida, továbbá Samuel és Uddin méréseivel. Utóbbi szerzők az első sávot 10  $\text{m}\mu$ -nal eltolva észlelték.

XII. cis  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{OCl}]^{+2}$  görbéjében (3. ábra 3.) két éles sávot 514 és 382  $\text{m}\mu$  és egy meredeken felszálló ágot találunk 254  $\text{m}\mu$ -nál.



XIII.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]^+$  elnyelési görbájénél (98 %-os aethylal-koholban, 3. ábra 4.) a 700-540  $\text{m}\mu$ -ig terjedő részt a rossz oldékonyság miatt nem vehettem fel. A görbe feltűnő meredek felszálló ága kezdődik 507  $\text{m}\mu$ -nál, ezenkívül egy széles sávot találunk 366  $\text{m}\mu$ -nál és 278  $\text{m}\mu$ -nál erős inflexió lép fel, majd a görbe 234  $\text{m}\mu$ -nál meredek felszálló ágban folytatódik. Ennek a komplexnek a konfigurációja nincs eldöntve, az elnyelési görbéből a második és harmadik sáv magas értékéből következtetve valószínűleg trans konfigurációjú. Trans helyzet esetén ugyanis a megfelelő elektronok távol vannak egymástól nagyobb gerjesztés szükséges az átmenetekhez. A magasabb extinkció ennek a következménye.

XIV.  $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{H}_2\text{OBr}]^{2+}$  elnyelési görbájében (3. ábra 5.) három éles sáv van 545, 404 és 252  $\text{m}\mu$ -nál. 378  $\text{m}\mu$ -nál egy kis inflexiót, 305  $\text{m}\mu$  körül erős inflexiót találunk.

XV.  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  elnyelési görbéje (4. ábra 2.) két éles sávból 584 és 411  $\text{m}\mu$ -nál és egy felszálló ágból 290  $\text{m}\mu$ -nál áll, melyen 254  $\text{m}\mu$  körül enyhe inflexió van. Méréseim jól egyeznek Tsuchida mérési eredményeivel.

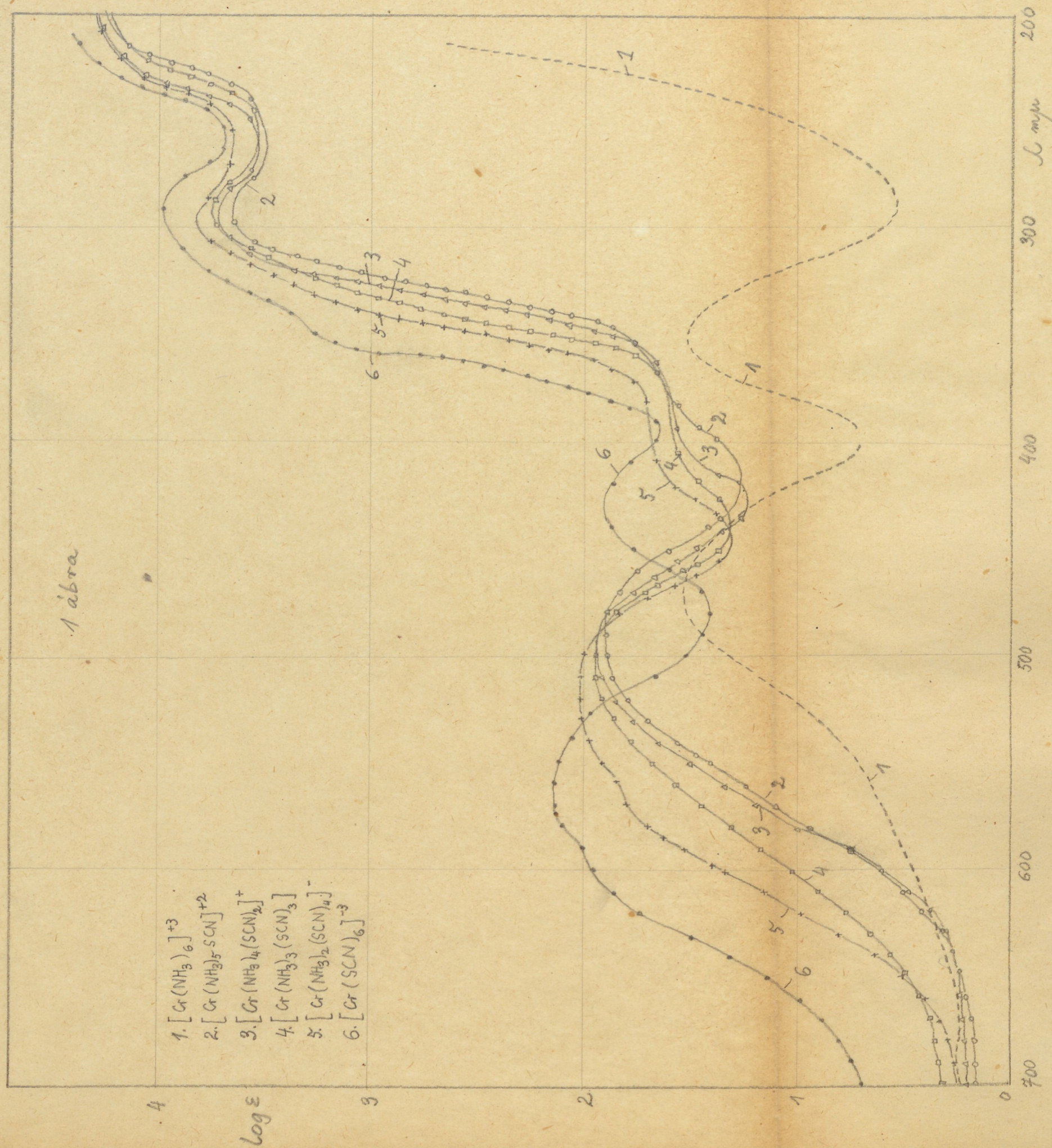
XVI.  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$  elnyelési görbájében (4. ábra 3.) két maximum található 587 és 431  $\text{m}\mu$ -nál és feltűnően mély minimum után meredeken felszálló ág kezdődik 304  $\text{m}\mu$ -nál, mely 220  $\text{m}\mu$  körül enyhén laposodik. H. Bjerrum is észlelte a mély minimumot.

XVII.  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$  + 5,898  $\text{m}$  HCl elnyelési görbéje (4. ábra 4.) két sávból 320 és 280  $\text{m}\mu$  és egy feltűnően nagy inflexióból 440-380  $\text{m}\mu$  ig áll. Sueda, továbbá Datta és Manindra Mohan Deb vizsgálatai is arra mutatnak, hogy a  $\text{H}^+$  ion koncentráció növelésével a görbe a látható felé tolódik el.

XVIII.  $[\text{CrCl}_3]^{-3}$  elnyelési görbáját (4. ábra 5.) úgy kaotam meg, hogy  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$  komplexet 11,792  $\text{m}$  p.a. sósavba oldottam fel. A sósav hatására a komplex teljesen dehidratálódik. A görbében két sáv található 670 és 432  $\text{m}\mu$ -nál, 332  $\text{m}\mu$ -nál meredeken felszálló ága van, amelyet 313 és 272  $\text{m}\mu$ -nál egy kisebb és egy nagyobb inflexió tör meg.

XIX.  $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{-3}$  elnyelési görbájében (5. ábra 2.) két éles sávot (464 és 352  $\text{m}\mu$ ) és egy meglehetősen elmosódott sávot (680  $\text{m}\mu$ ) találunk.





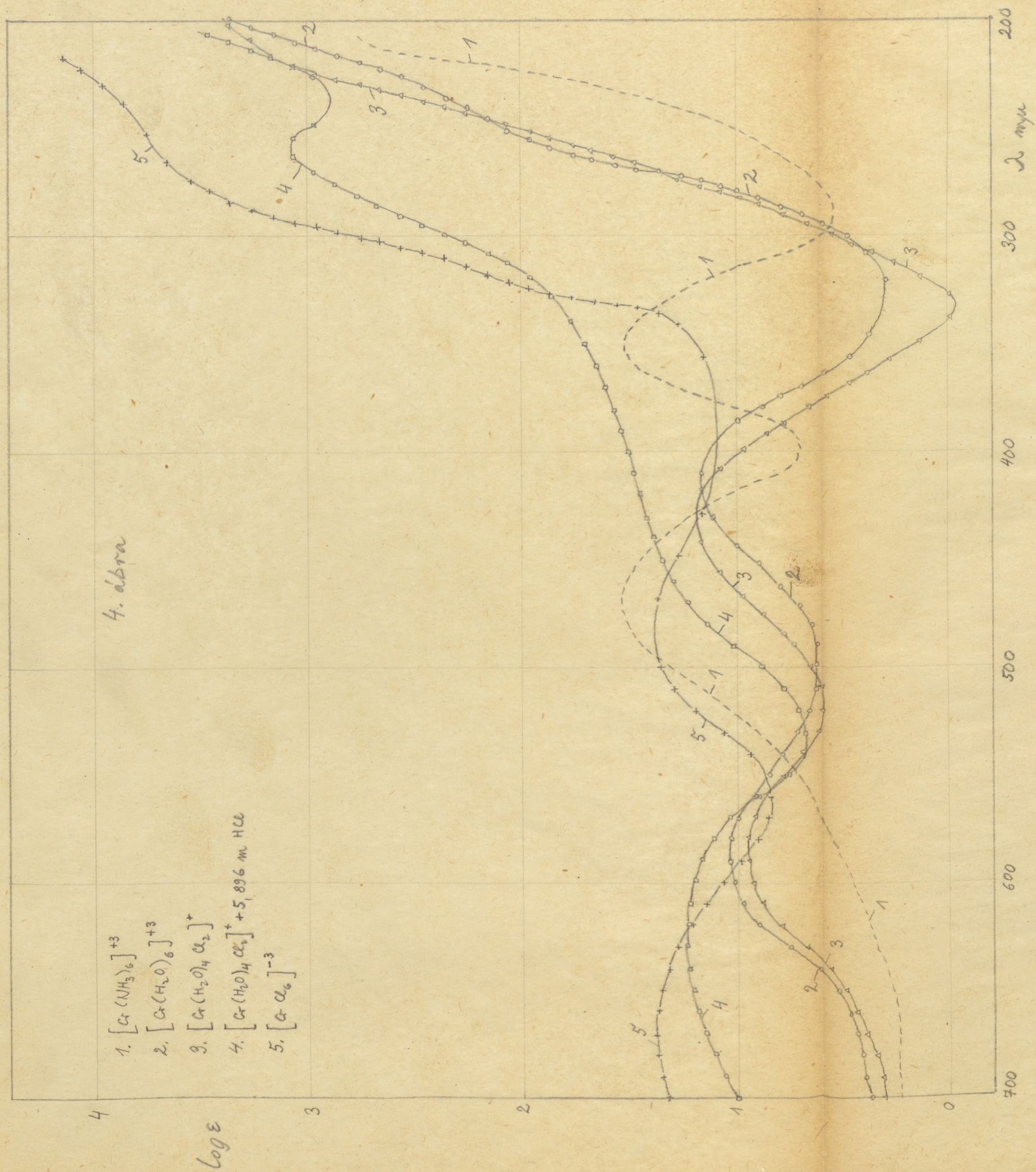














35.e.

5. abra

1.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$
2.  $[\text{Cr en}_3]^{+3}$
3.  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$
4.  $[\text{CrCl}_6]^{-3}$
5.  $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{-3}$
6.  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{-3}$

Loge





XX.  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{-3}$  elnyelési görbéje (5. ábra 6.) három éles sávból áll: 570, 422, 284 m, 238 m -nál meredeken felszálló ágat találunk.

XXI.  $[\text{Cr Py}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{+3}$  görbéjében (2. ábra 6.) négy sávot találunk 532, 398, 287, 249 m<sub>μ</sub>-nál és egy erős inflexiót 308 m<sub>μ</sub>-nál.

### 3. Az elnyelési szinképek szerkezete.

A legtöbb chromi komplex elnyelési szinképe vagy két sávból és egy felszálló ágból, vagy három sávból áll:

Az első sáv 450-580 m<sub>μ</sub> közötti területen jelentkezik és ennek a helyzete változik legerősebben, ha a komplex megkötött gyökeket kicseréljük.

A második sáv 350-440 m<sub>μ</sub> közötti területen jelenik meg. A helyettesítés iránt ez kevésbé érzékeny.

A harmadik sávot 280-310 m<sub>μ</sub> között találjuk, ennek helyzete a legállandóbb. A rhodanato komplexeknél jellemző a 284-298 m<sub>μ</sub> között található sáv, melynek log ε értéke 3,65-4,15 között változik. Tsuchida szerint ez a sáv csak azoknál a komplexeknél jelenik meg, amelyeknél trans helyzetben negatív gyökpárok vannak megkötve. Kiss és munkatársainak eredményei alapján ez a feltevés nem teljesen helytálló. Dolgozatom is ez ellen szól.

A felsorolt megállapítások érvényessége csak nagy általános - ságban áll fenn. A görbék hármas beosztása is gyakran erőltetett, mivel a különböző mellékmaximumok fellépése sokszor zavarja az egyes sávok világos felismerését. Az is előfordul, hogy 4-5 határozott sáv lép fel pl. VI, IX, X, XIV, XXI vegyületekben.

A rhodanato csoportnak erős hyperchrom hatása van, erősen növeli a komplex fényabszorpcióját. A hyperchrom hatás az egész görbén észlelhető, legélesebben a harmadik sáv esetében. Ennek alapján a görbéket két csoportba oszthatjuk: Az egyik típusnál az első és második sáv intenzitása közel egyenlő  $\log \epsilon = 1 - 2$ . Ha a molekulában hyperchrom csoportok vannak, a második ill. harmadik sávnál  $\log \epsilon = 3 - 4$  körüli értékű az extinkció. Ezeknél a második típusú vegyületeknél 350-380 m<sub>μ</sub> között az elnyelési görbe meredeken emelkedik.

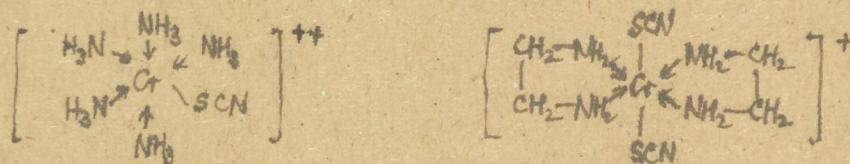
A vizsgált komplexek elnyelési görbéje annyiban egyeznek meg



egyeznek egymással, hogy a rövid hullámok felé extinkciójuk log = 4 értéket ér el.

#### 4. A komplexek elektron eloszlása.

A modern elektronelmélet értelmében a koordinatív kötés azonos a semipolári kötéssel. Ammin csoport esetén az ion dipol kötésből semipoláris kötéssé alakul ki, a két elektront a megkötött semleges molekula adja. A rhodanato komplexek kötés módja hasonló az ammin komplexekéhez. Egy rhodanato és egy ammin csoportnak, illetőleg egy aethyldiammin molekulának egy fémionon való megkötését a következő képletek adják:



A vizsgált komplexek a valódi illetőleg erős komplexek csoportjába tartoznak. Ezeket jellemzi a nagy stabilitás és hogy általában diamágnesesek. Míg gyenge komplexek létrejötte és viselkedése kielégítőleg magyarázható ion-dipol, illetőleg ion-ion kötéssel, addig az erős komplexekben a megkötött gyökök mind az ionok, mind a semleges molekulák a koordinációs zónában kvantummechanikai kötéssel vannak megkötve. A megkötött gyökök által adott elektrópár behatol a középponti ion elektrónhéjába, ami a megkötött gyökök és a középponti ion kölcsönös deformációját eredményezi. A megkötött gyökök így közelebb kerülnek egymáshoz, amint azt a molekulatérfogatra és rácsszerkezetre vonatkozó vizsgálatok igazolják.

A koordinációs övben az elektronok eloszlását néhány komplexnél több kutató tárgyalta. Ezek a modellek többé-kevésbé megfelelnek a kvantummechanikai kutatásoknak, de a vizsgálatok egyenlőre még nem vezettek egyértelmű eredményre. A Smith-Stoner féle elektroneloszlási formula alapján a chromi ion 21 elektronjának az eloszlását a 3. sz. táblázat adja meg. A 6 megkötött gyök 12 elektront ad, mind a 12 kötőelektron nem helyezhető el ugyanazon héjban. 6-os koordinációs szám esetén mind a 6 egység ekvivalens, közöttük különbség nincs, ennél fogva a chromi komplexeknél szimmetrikus eloszlást vettek fel egy szabályos oktaéder sarkai irányában, ami a Werner-elméletből is következik. Az így nyert konfiguráció három elektron-



nal különbözik a legközelebbi nemesgáz elektroneloszlásától a kriptonétól, ennek elektroneloszlása száma 36.

3 sz. táblázat

Cr	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p
Cr <sup>+++</sup> ion	2	2	6	2	6	3		
Cr <sup>+++</sup> komplex/Ray/	2	2	6	2	6	3 + /6/	-	/6/
Cr <sup>+++</sup> " /Pauling/	2	2	6	2	6	3 + /4/	/2/	/6/

Pauling szerint a koordinatív kötések elektronok eloszlása  $3d^4$ ,  $4s^2$ ,  $4p^6$ . Pauling felteszi, hogy ezek az elektronok hibridizálódnak és így a komplexben új elektronkonfiguráció jön létre. Az így létrejövő elektronkonfiguráció szintén oktaederes szimmetriájú és mind a hat kötés egyenlő erősségű.

A Ray vagy a Pauling-féle elektroneloszlást alkalmazhatjuk minden hatos koordinációs szám szerint felépülő komplexre. Ha a megkötött gyökök egyenlők, egyenletes az elektroneloszlás, így azonos szerkezetű elnyelési görbét kellene kapni, csak a sávok helye különböző a kötés erőssége szerint.

Előállítottam olyan vegyületeket, melyeknél a koordinatív kötések gyökök egyenlők és így az elektroneloszlás egyenletes. Ezeket az 5. ábra tartalmazza. Ha ezeket a származékokat a görbeanalízis segítségével vizsgáljuk, akkor azt tapasztaljuk, hogy az elnyelési görbék szerkezete az első és második természetes sávnál azonos menetű, a két sáv félszélessége és a  $\log_{10} \max$  értéke a kísérleti hibák határán belül megegyezik és a sávterületek is közel azonosak.

A 4. sz. táblázatban közlöm a megvizsgált görbék adatait. A hullámhosszak rovatában a csillaggal jelzett számok az elnyelési görbékben maximum, vagy inflexiós hely révén felismerhető sávokra vonatkoznak.

4. sz. táblázat

	$\lambda_{\max}$	$\nu_{\max}$	$\log \epsilon$	$\epsilon$	$\epsilon_{\max}$	T
1. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$	570	17.700	0,58	11200	3,63	7225
	488	21.4000	1,54	1900	34,67	116800
	402	248000	0,58	900	3,63	5791
	350	28.660	1,52	2000	33,10	117370
	308	32.700	0,63	2000	4,27	15120
	278	36.000	0,60	1700	3,98	11997
	260	38.400	0,80	1300	6,31	14537



238	42.000	1,30	2300	19,95	81330
212	470000	2,37	2800	223,40	1080500

XIX.  $[\text{Cr en}_3]^{+3}$ 

580	17.200	0,25	1800	1,78	5674
484	21.600	1,68	2000	47,88	189850
404	24.700	0,83	900	8,78	10785
352	28.400	1,61	2000	40,47	144400
308	32.500	0,77	1800	5,88	18780
281	35.800	0,70	1800	5,01	15995
253	38.600	1,08	1800	11,48	32530
240	41.400	1,84	1800	43,85	123700
221	45.000	2,80	1800	794,30	2,534500

XV.  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ 

580	17.200				
580	17.000	1,04	1400	19,08	272000
510	19.800	0,80	2600	3,98	11280
412	24.200	1,16	2300	14,48	88320
342	28.400	0,32	1800	2,09	3887
308	32.700	0,44	1800	2,75	8789
278	36.400	0,88	2000	9,12	3233
259	38.600	1,80	1800	63,10	478950
222	42.400	2,30	2700	199,50	955000

XVIII.  $[\text{Cr Cl}_3]^{-3}$ 

670	15.000	1,38	2000	23,98	850300
484	20.700	1,40	2000	25,12	890400
402	24.800	1,08	2400	12,02	51150
348	28.800	1,20	2000	15,85	58180
315	32.000	2,40	1400	251,20	823300
282	35.500	3,38	1500	2455,00	6,378000
249	40.200	3,78	3200	6025,00	34,180000

VI.  $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{-3}$ 

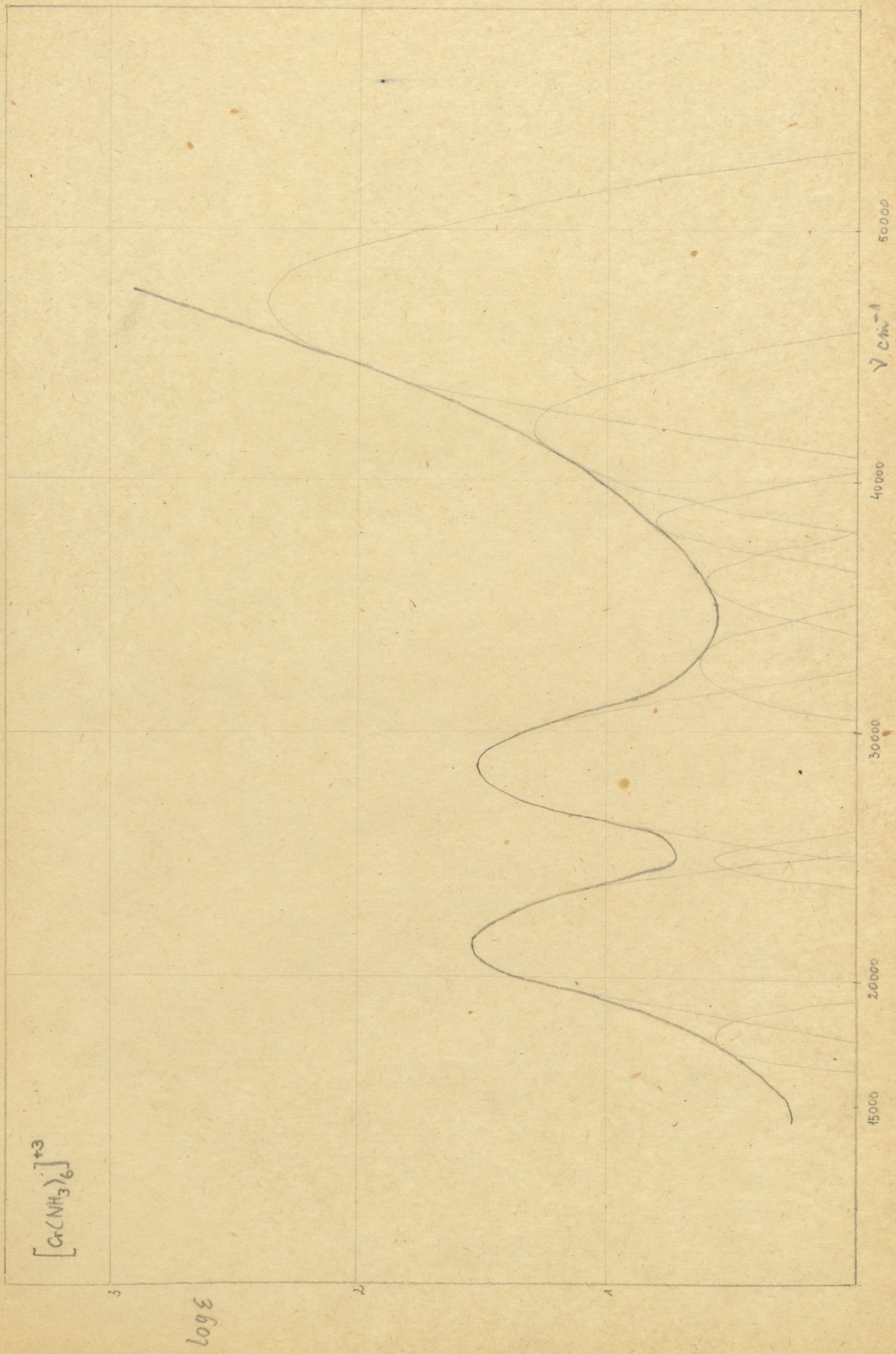
620	18.000	1,25	800	17,80	25220
580	17.800	2,14	1800	138,05	391500
488	20.500	1,28	800	19,50	27350
430	23.400	1,90	1800	79,44	253450
382	26.100	1,64	900	43,85	69830
340	29.500	3,30	1800	2000,00	5,858000
294	34.000	3,88	3300	9550,00	55,900000
250	40.000	3,63	2700	4288,00	20,415000
222	44.800	4,28	2800	19050,00	94,570000
200	50.000	4,42	3300	26302,00	153,850000

XX.  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{-3}$ 

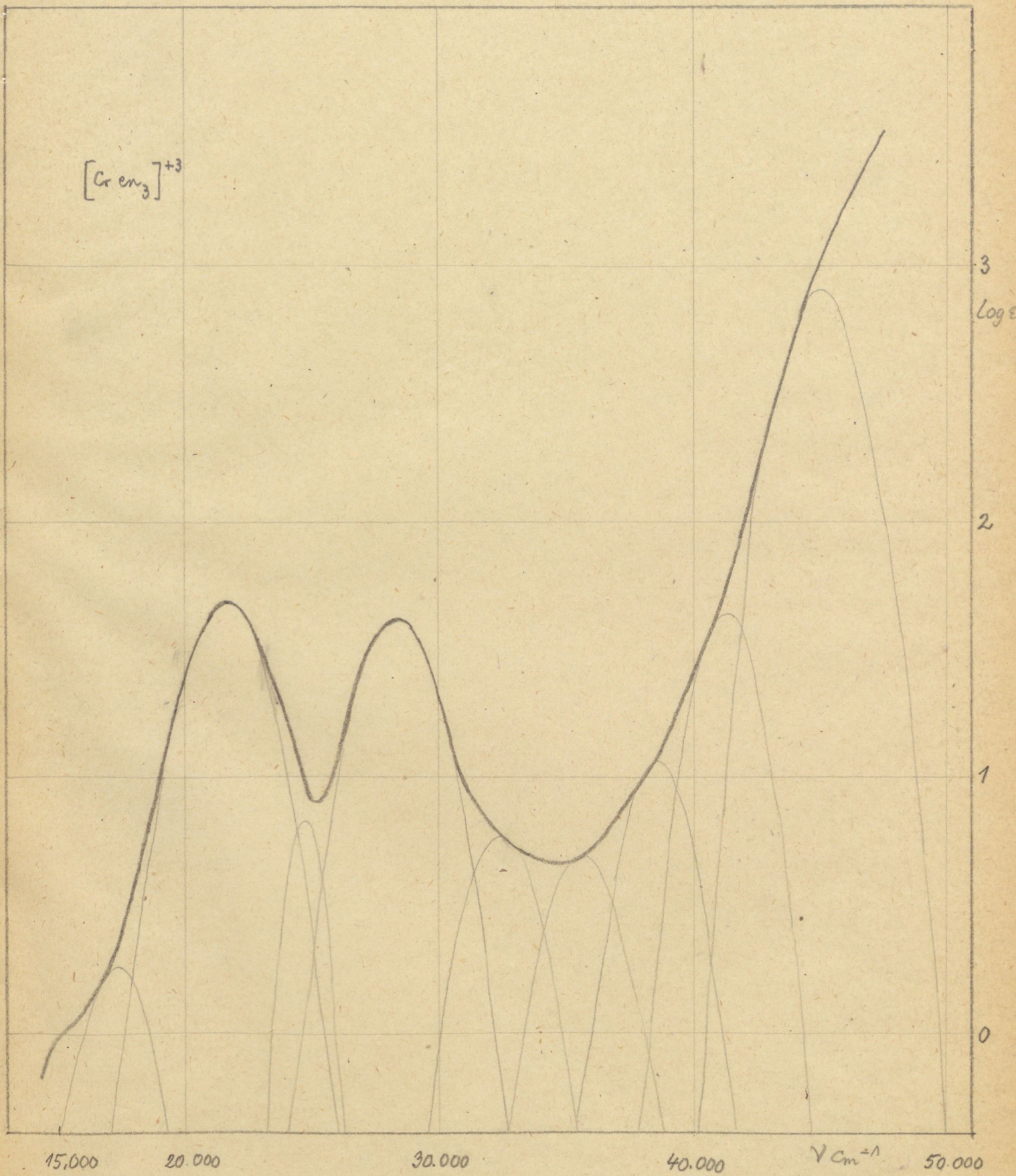
570	17.700	1,79	1800	81,68	207700
488	20.500	0,98	1200	9,55	20215
420	23.800	1,79	1800	81,68	207700
378	26.400	1,40	1300	25,12	85788
342	29.400	1,18	1900	14,45	48890
312	32.200	2,40	1400	251,20	823200
278	36.000	2,92	2700	831,70	3,981000
252	39.800	2,93	2000	851,10	3,017000
224	44.400	3,38	2500	2389,00	10,830000

Ennek a nagymértékű hasonlóságnak az oka az, hogy ezeknek a sávoknak a képződése azonos eredetre vezethető vissza. Mivel az u.n. nem komplexképző elemeknél az első és második sávot nem találjuk még, komplexeknél ezek megjelenése jellemző a komplexképződésre, ugyanolyan véleményem szerint a chromi komplexeknél mindkét sáv a koordinatív kötés elektronok átmenetétől származnak.

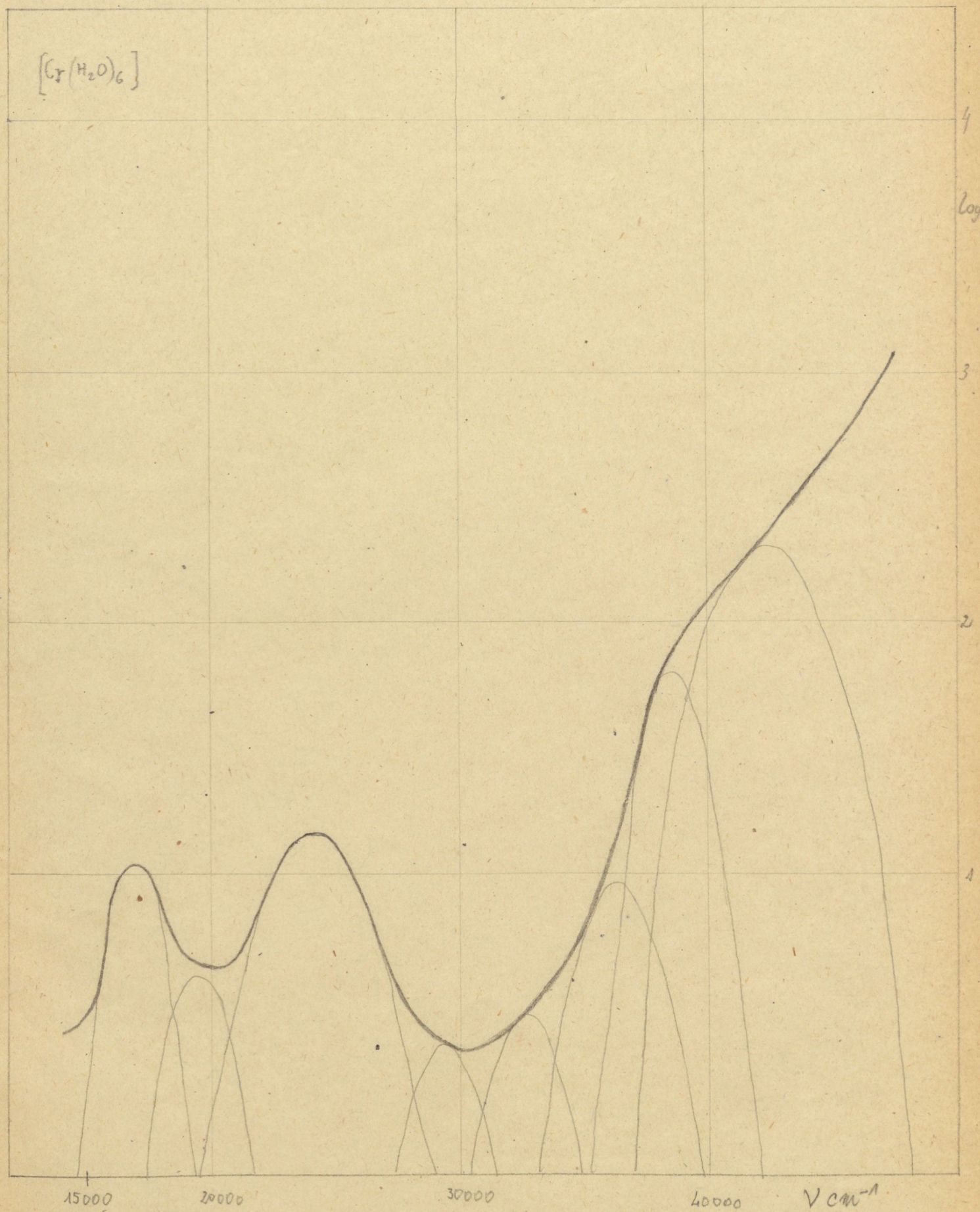




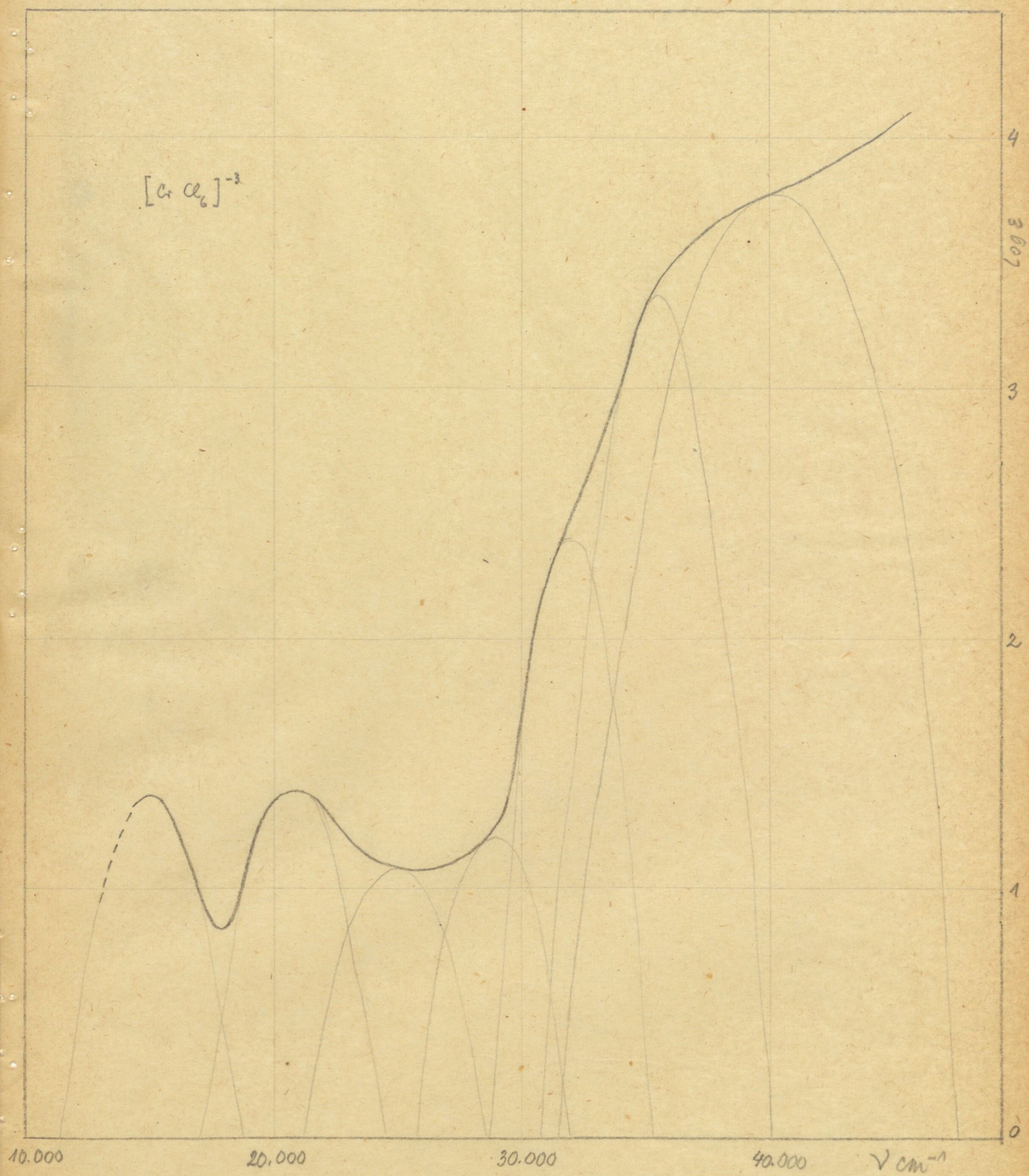














$[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$  $\log \epsilon$  $\nu \text{ cm}^{-1}$ 

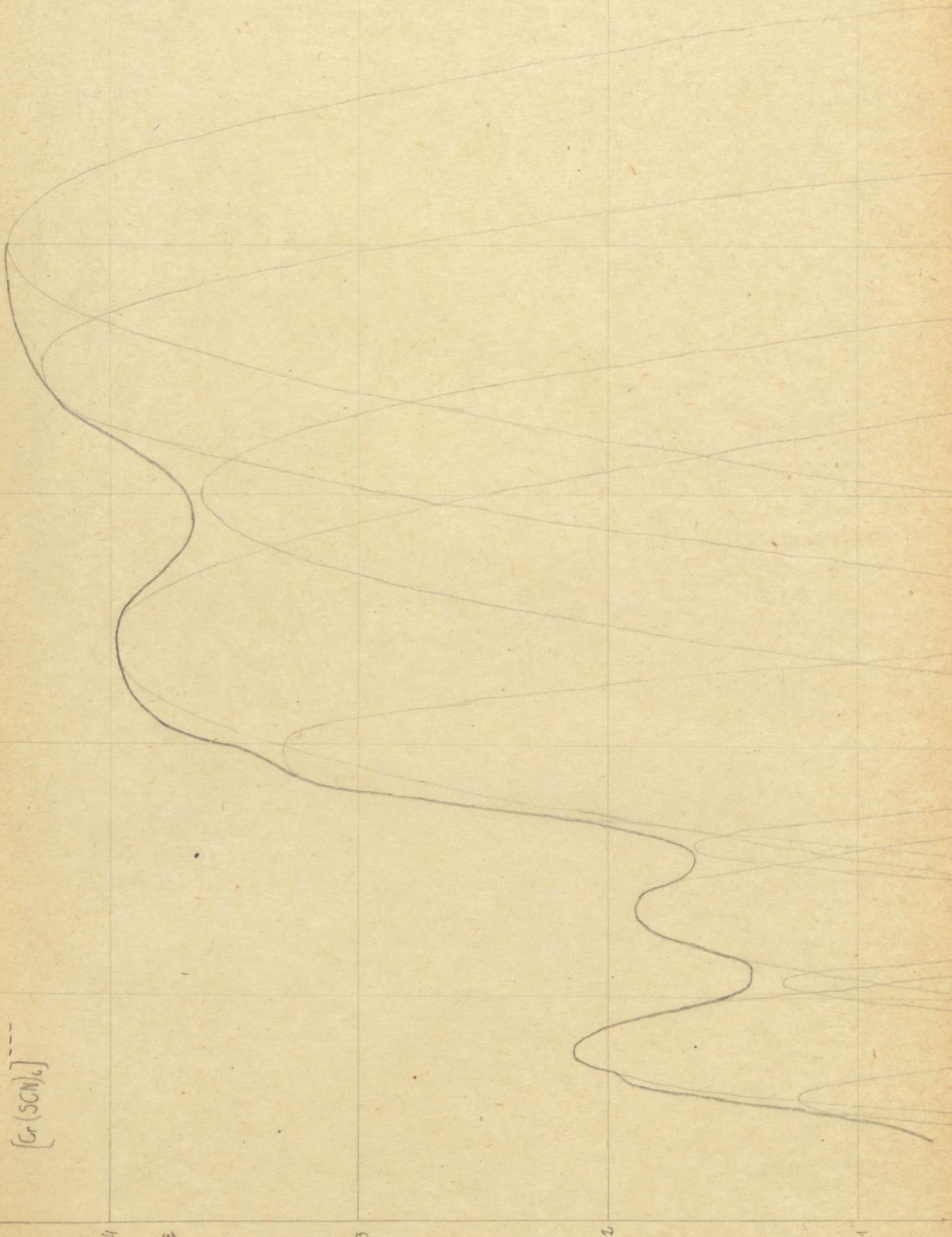
5000

4000

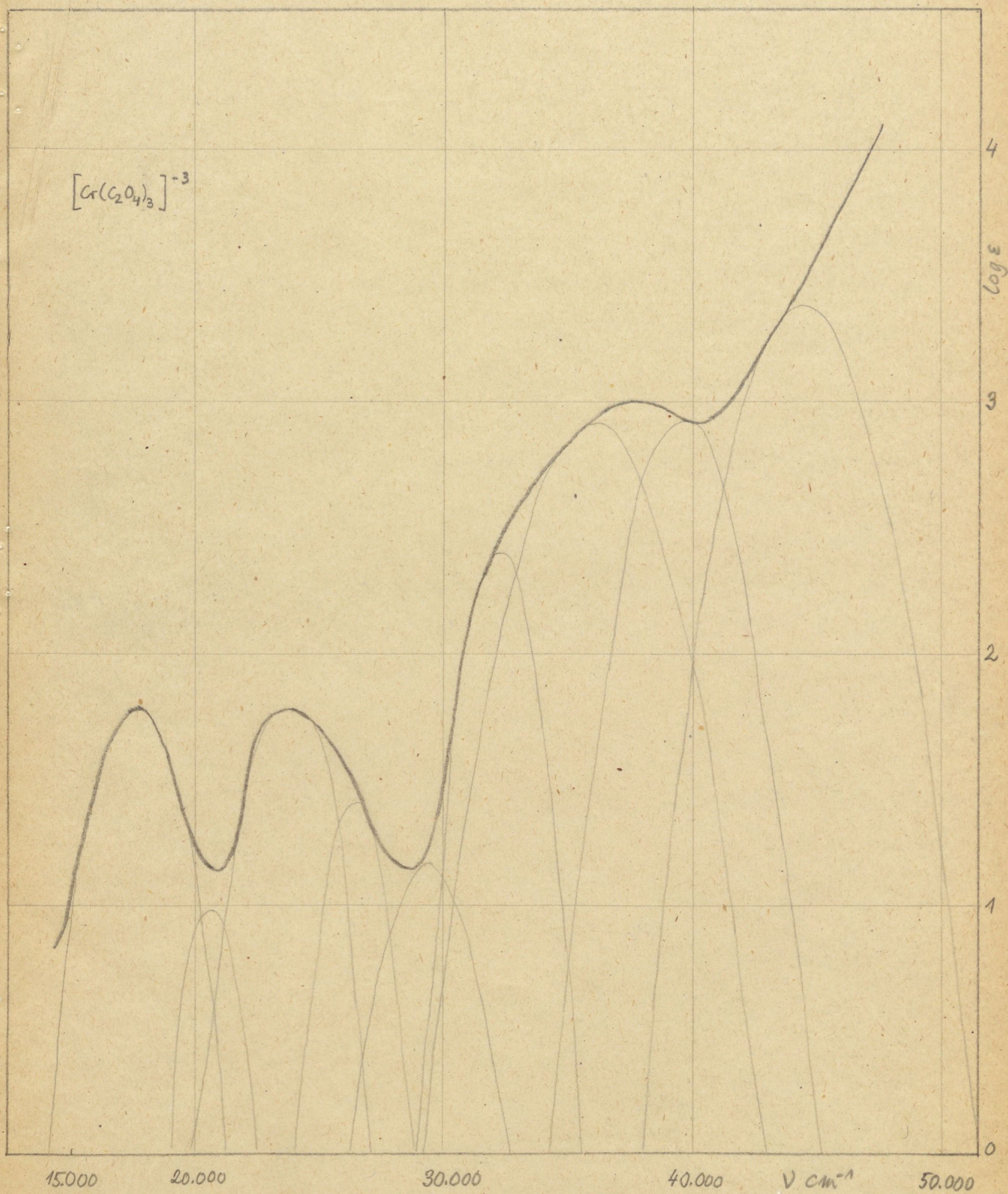
3000

2000

1500









Ha a koordinációs övben különböző gyökök kapcsolódnak a kötés erőssége változhat és különbségek lépnek fel az elektron elrendeződésben is, ezért nem kapjuk ugyanazoknál a rezgésszámoknál és ugyanolyan extinkció érték mellett a sávokat.

#### 4. Az elektronátmenetek és sávok közötti összefüggés.

Lifschitz, Rosenbom és Shibata szerint az első sáv a középponti ionhoz tartozó elektronátmenettől függ, a második a koordinatív köté elektronoktól. Ennek a megállapításnak az alapját az a törvényszerűség képezi, mely a sávmaximum hullámhosszával fellép, ha a gyököket rendszeresen másikkal kicseréljük. Mead azt állítja, hogy mindkét sáv a koordinatív köté elektronok átmenetéhez tartozik.

Samuel szerint a komplex sávjai nem hozhatók kapcsolatba a komplexeket felépítő gyökök szinképével. Akkor lépnek ezek fel, ha a gyökök a komplexbe belépnek. Tehát azok az elektrontermek, amelyek egy sávot létrehoznak egyszerre tartoznak a fém ionhoz és a megkötött gyökhöz.

Colmar és Schwartz azt veszik fel, hogy az első sáv a középponti ionhoz tartozik. Az elektronátmenetek energiájához járul a megkötött gyökből és a középponti ionból álló rendszer rezgési energiája. Az ilyen módon keletkező diszkrét vonalak az oldószerhatás következtében széles összefüggő sávva olvadnak össze.

Tsuchida szerint az átmeneti elemek komplexekre jellemző az első sáv, amit a betöltetlen elektronhéjakban lejátszódó átmenetek hoznak létre. Azoknál az elemeknél, ahol az elektronhéjak teljesen kiépültek, az első sáv hiányzik.

A második sáv szerinte a koordinációs kötéshez tartozik. Ennek helyzete mértéke a komplex stabilitásának. Minél nagyobb rezgésszámmal lép ez fel, annál stabilisabb a komplex. Kísérleti adataim szerint ez a megállapítás nem feltétlenül helyes.

A harmadik sáv azáltal jön létre Tsuchida szerint, hogy a megkötött negatív gyök elektronját átadja a pozitív töltésű középponti ionnak. Ez az elektronátadás elektrosztatikus okokból csak akkor lehetséges, ha trans helyzetben egy másik negatív gyök van. Így magyarázható Tsuchida



azon megfigyelése, hogy a harmadik sáv csak olyan komplexnél jelentkezik, melyek negatív gyököket tartalmaznak trans helyzetben. Kiss és munkatársai azonban kimutatták, hogy ez a szabály nem általános érvényű.

Tsuchida képletet is megad, ezekkel a második és harmadik sáv helyzete kiszámítható. Azonban a képletekben szereplő mennyiségeket kísérletileg egyenlőre nem tudjuk meghatározni, így helyességük nem igazolható.

Kiss szerint a cobalti komplexek fényelnyelésénél a vizsgálatánál a koordinatív köté és a cobalti ion saját elektronjainak első átmenetéhez egy-egy sáv tartozik. A sávok száma az említett elektronok által betöltött szintek számával egyenlő. Azonban a különböző komplexeknél az elektroneloszlás különböző lehet, így a részletsávok száma is különbözik.

Ha a koordinatív köté elektronok első átmenete a kötésnek csak a fellazulását és nem felbomlását jelenti, számolni kell disszociációs sávok megjelenésével. Ezek száma attól függ, hogy hányféle különböző erősségű kötés van a komplexben. Ehhez járul még a középponti ion ionizációs sávja és a megkötött gyökök szelektív abszorpciója.

Véleményem szerint a chromi komplexeknél az első és második sáv a koordináció következménye, vagyis a koordinatív köté elektronok átmenetétől származik. A sávok száma az említett ~~nincs~~ elektronok által betöltött szintek számával egyenlő, ennél fogva a koordinatív köté elektronok két szintet töltenek be, ez Ray elektronkonfiguráció elképzelését támasztja alá. Ennél a két sávnál eltolódások és deformációk jöhetnek létre, ha különböző gyököket viszunk be a komplexbe.

A harmadik sávot a bevitt kromofor okozza. Jól látható ez akkor ha a  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$  görbét összehasonlítjuk a  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5 \text{SCN}]^{+2}$  és más rhodanato ion görbéjével / 1. ábra /. A görbe ugrásszerűen megváltozik és a felszálló ág helyett harmadik sáv jelenik meg.

Kromofor csoportok befolyásolják a az első és második sáv helyét és alakját is. Fokozatos kromofor bevitellel az első és második sáv helye fokozatosan a vörös felé tolódik az elektronátmenetek kisebb energiával felvételével is létrejönnek és a fényelnyelés értéke is növekedik.

Több kromofor esetén mindegyik kromoforra jellemzően sávok



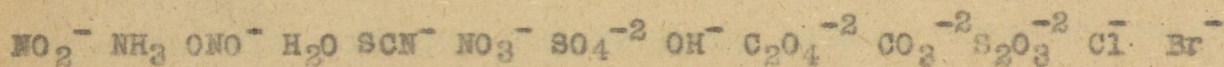
jelenni meg. A részsávok helyzete a koordinációs övben megkötött gyököktől függ. A különböző komplexeknél az egymásnak megfelelőnek tekintett sávok különböző eredetű részsávokból állanak. A különböző eredetű sávok az összegeződéskor egy sávva egyesülhetnek, így a szimmetrikus sávok is lehetnek összetettek.

A görbék 200 mμ körüli felszálló ágáról határozott véleményt nem alkothatunk, majdnem minden vegyületnek van fényelnyelés ezen a színképterületen.

Ezekről az eredményekről dolgozatom további részében emlékeztet meg.

### 6. A kémiai szerkezet és a fényelnyelés összefüggése.

A komplexben megkötött gyököket hypsochrom sajátosságuk alapján Luther és Nikolopoulos, továbbá Tsuchida szerint a következő u.n. spektrokémiai sorozatba sorozhatjuk:



A leghypsochromikusabb csoport a sorozat elején áll, a legbathochromikusabb a sorozat végén. Ha egy komplexben valamely gyököt kicserélünk, az első sáv a vörös ill. az ultraibolya felé fog eltolódni, aszerint, hogy az újonnan bevitt gyök után vagy előtt áll a sorozatban. Az eltolódás mértéke attól függ, hogy milyen nagy a két csoport távolsága, annál nagyobb az eltolódás minél távolabb vannak egymástól. Így pl.  $\text{H}_2\text{O}$  az  $\text{NH}_3$ -hoz viszonyítva bathochrom, az  $\text{SCN}$ -hez viszonyítva hypsochrom hatású.

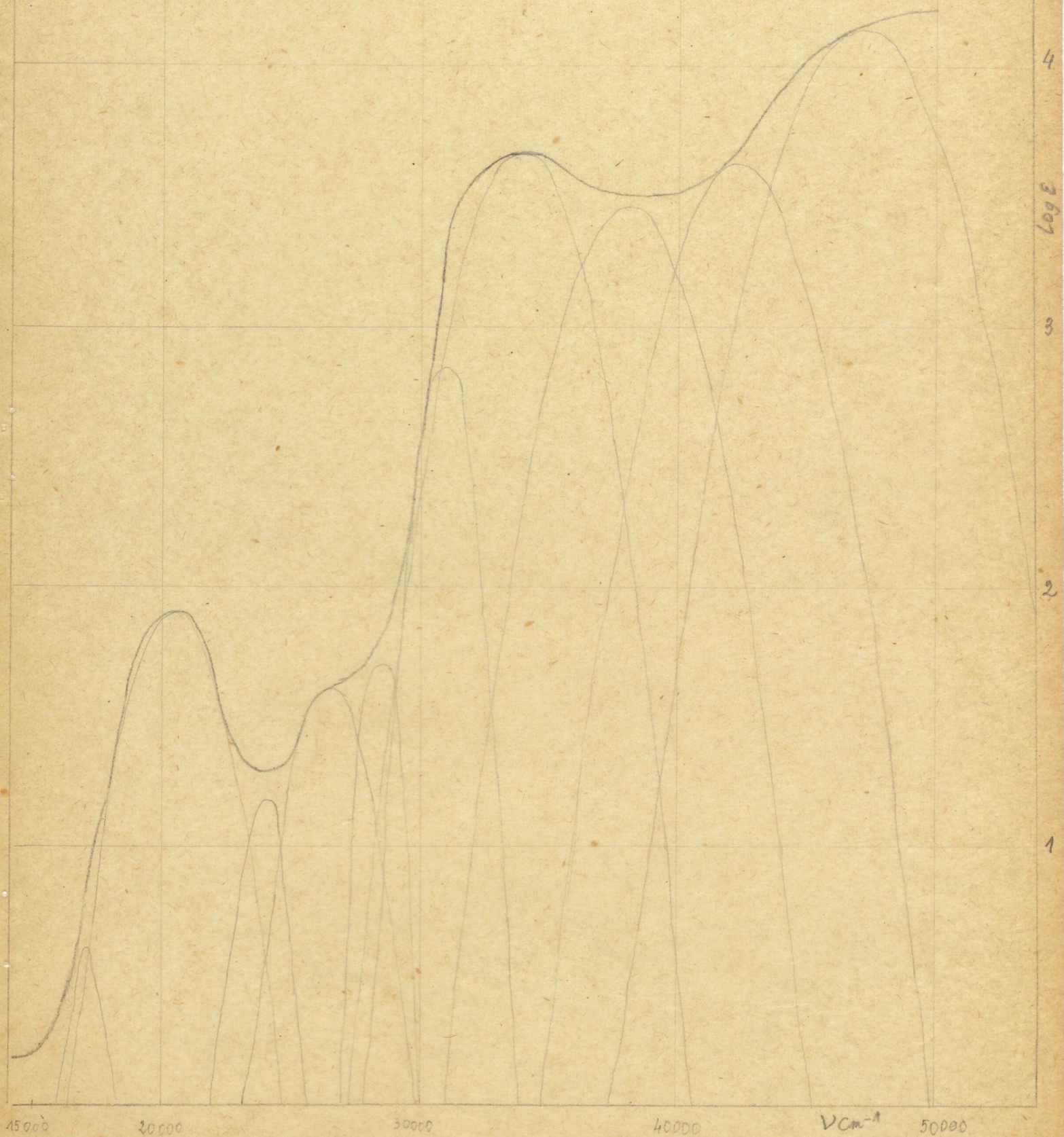
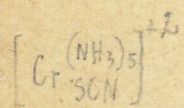
Dolgozatom kísérleti anyaga ezt a tapasztalati összefüggést megerősíti. Az 5. táblázatban megadott sorozat jól beleilleszkedik Tsuchida sorozatába.

5. sz. táblázat.

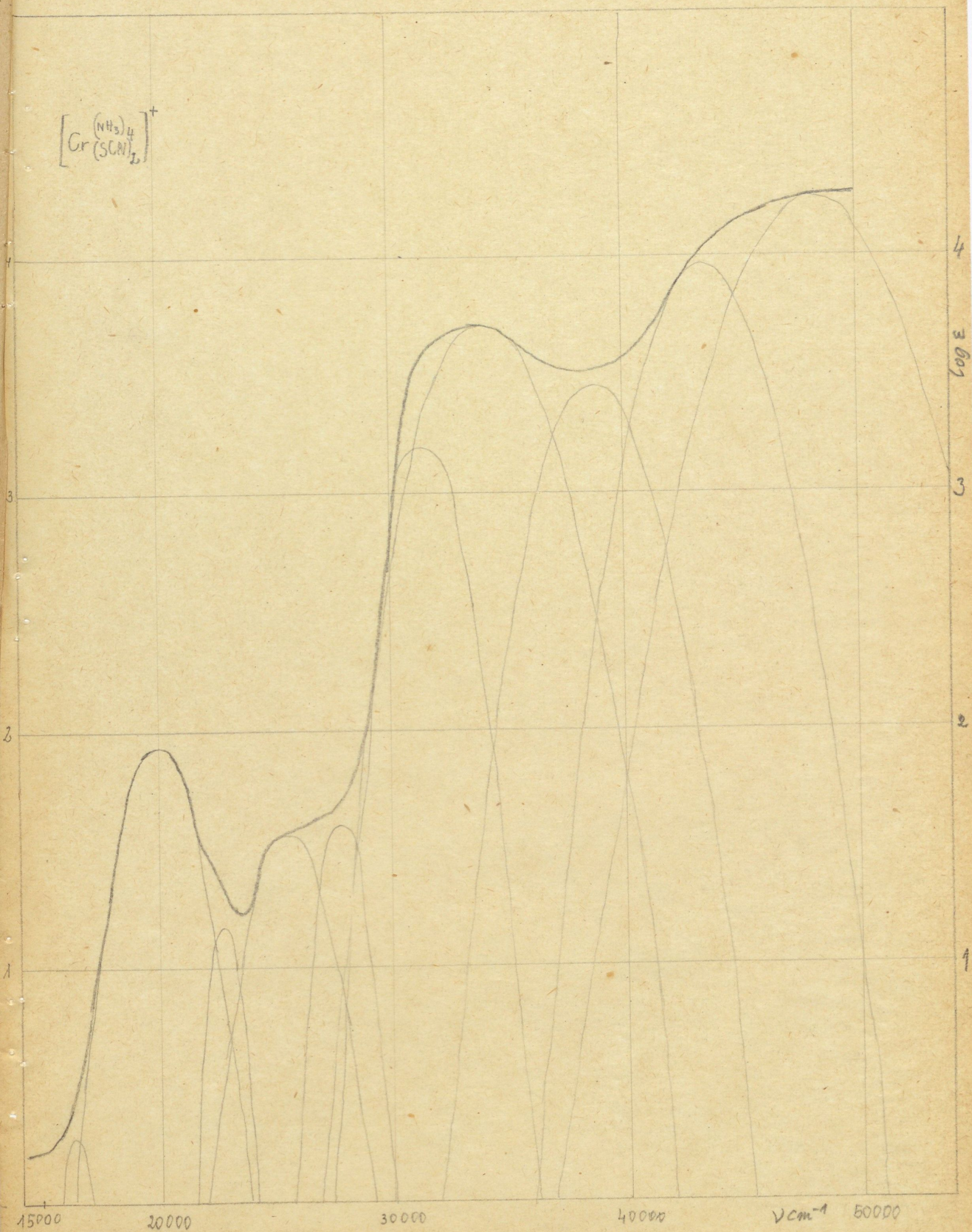
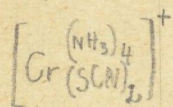
komplex	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NH}_3]^{+3}$		$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{SCN}]^{+2}$		$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{+2}$		$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{O Cl}]^{+2}$	
1 sáv	$\lambda$	$\log \epsilon$	$\lambda$	$\log \epsilon$	$\lambda$	$\log \epsilon$	$\lambda$	$\log \epsilon$
1 sáv	470	1,54	490	1,80	500	1,50	512	1,47
2 sáv	352	1,53	378	1,57	379	1,69	382	1,35

Tsuchida szerint ugyanez a szabály áll a második sávra, mely a fent közölt adataimmal megegyezik.

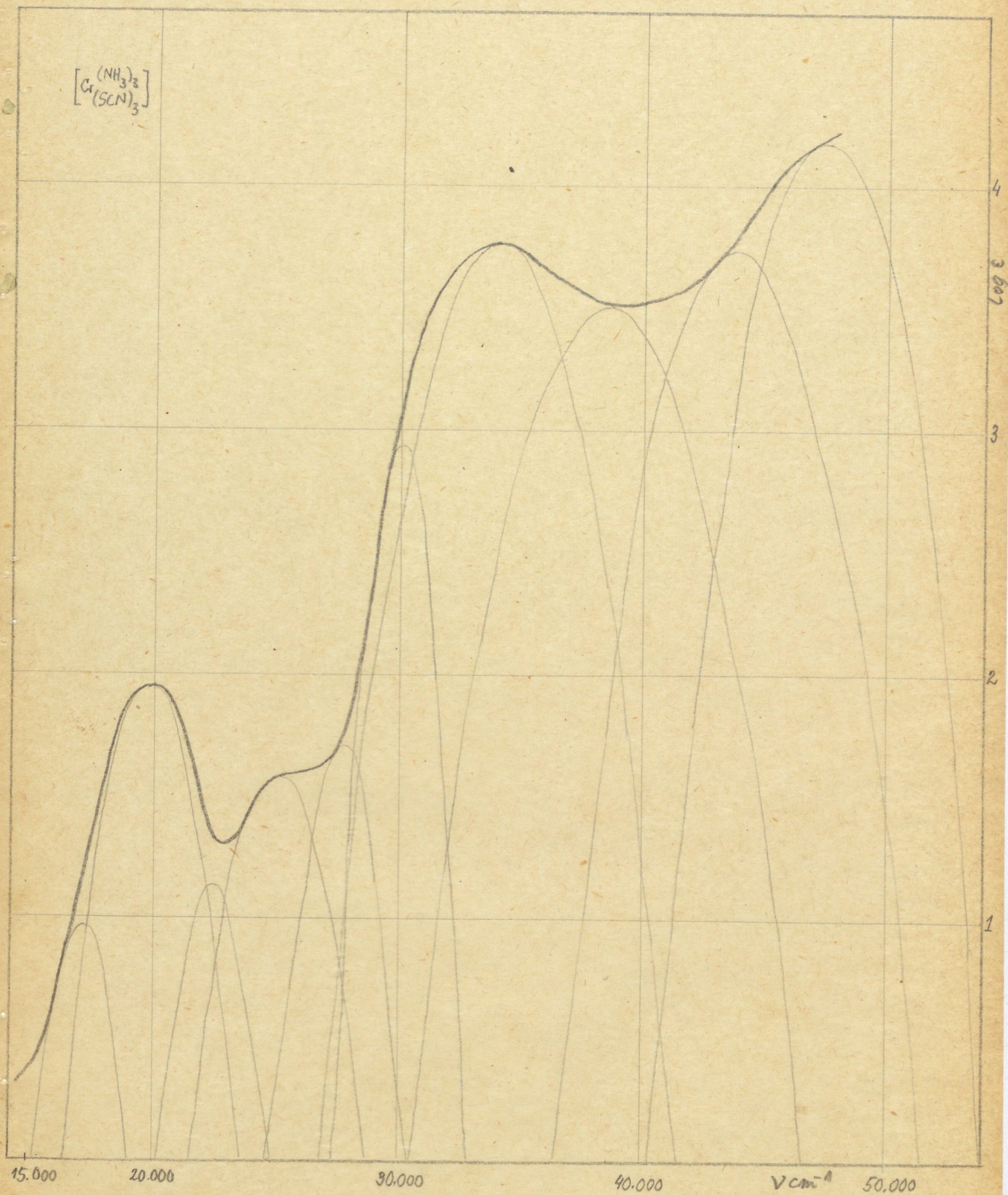




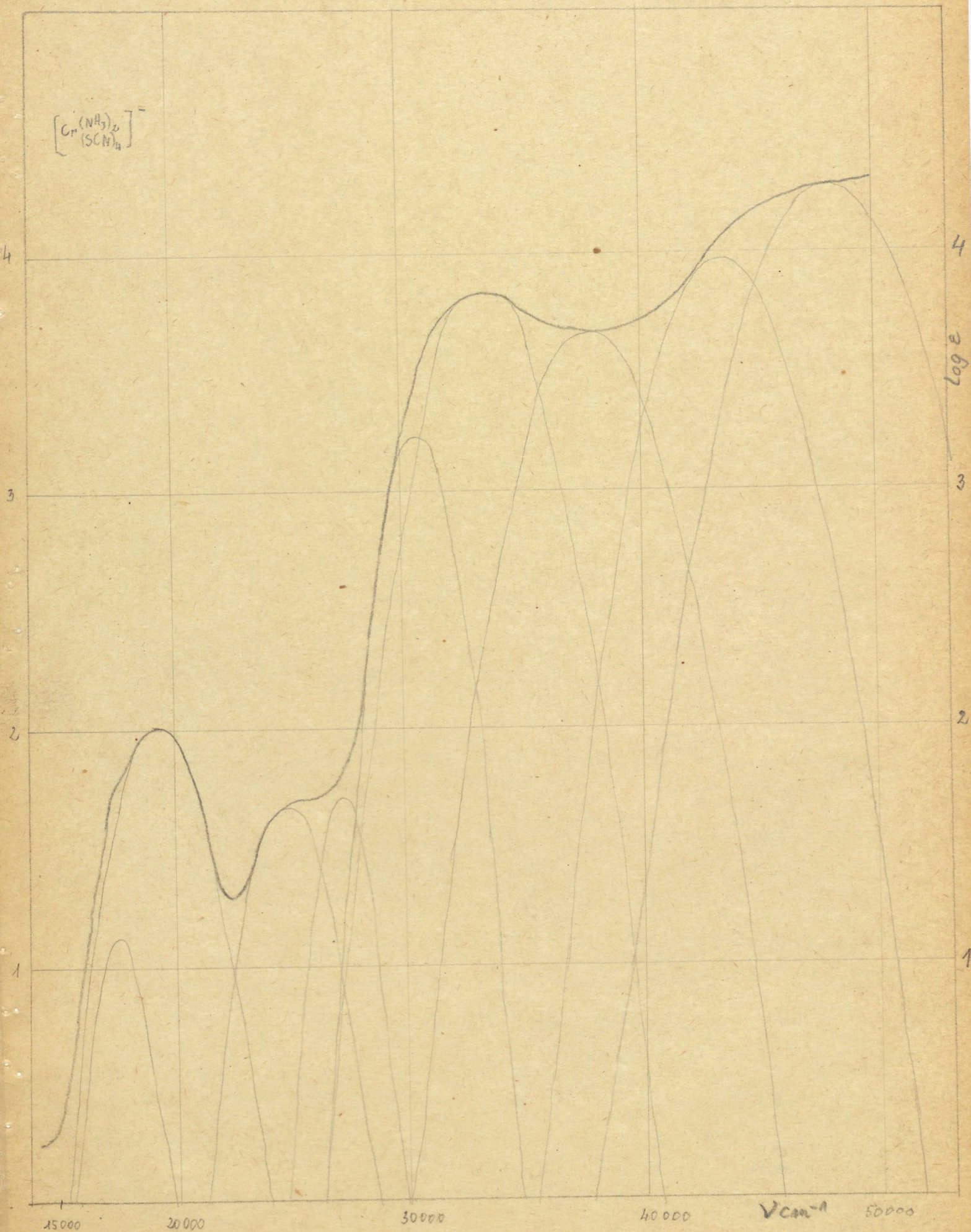
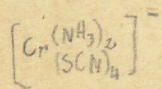














	263	38.000	3,46	2500	2885,00	12,780.000
	234	42.300	3,63	2600	4266,00	19,660.000
	212	47.100	4,15	3000	14100,00	75,610.000
III. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})_2]^+$	610	16.500	0,14	600	13,80	1.468
	x500	20.000	1,94	1800	93,30	27,790
	437	22.800	1,17	800	14,80	20,975
	x390	25.600	1,57	1800	37,15	118,550
	358	27.800	1,60	1200	11,48	84,700
	317	31.600	2,19	1600	1550,00	4,392.000
	x292	34.200	3,70	2800	5012,00	24,865.0000
	257	38.800	3,45	2400	2820,00	11,996.000
	228	43.500	3,97	2500	9331,00	41,350.000
	207	48.200	4,26	3400	18200,00	109,630.000
IV. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{SCN})_3]$	590	17.000	0,96	1300	9,12	21,015
	x510	19.700	1,95	1700	89,30	268,600
	448	22.300	1,13	1100	13,49	26,300
	x400	25.000	1,58	1900	38,02	128,990
	360	27.700	1,70	1200	50,12	106,620
	333	30.000	2,94	1000	871,00	1,544.000
	x294	34.000	3,76	2500	5754,30	25,500.000
	260	38.400	3,50	2900	3613,00	16,255.000
	228	43.600	3,73	2600	5370,30	24,750.000
	211	47.300	4,18	2300	15135,00	61,700.000
V. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]^-$	570	17.600	1,12	1100	13,18	25,709
	x520	19.400	2,02	2000	104,70	371,200
	446	22.400	1,00	600	10,00	10,637
	x402	24.800	1,67	1800	46,80	149,230
	366	27.200	1,70	1200	50,12	106,630
	328	30.500	3,22	1500	1660,00	4,413.000
	x297	33.500	3,83	2400	6761,00	28,760.000
	263	38.000	3,64	2700	4365,00	20,895.000
	228	43.600	3,96	2700	9120,00	43,650.000
	207	48.100	4,26	3100	18260,00	99,980.000
VI. $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$	620	16.000	1,25	800	17,80	25,220
	x560	17.800	2,14	1600	138,05	391,500
	488	20.500	1,29	800	19,50	27,650
	x430	23.400	1,90	1800	79,44	253,450
	382	26.100	1,64	900	43,65	69,630
	340	29.500	3,30	1600	2000,00	5,659.000
	x294	34.000	3,98	3300	9550,00	55,900.000
	250	40.000	3,63	2700	4266,00	20,415.000
	222	44.900	4,28	2800	19050,00	94,570.000
	200	50.000	4,42	3300	26302,00	153,850.000

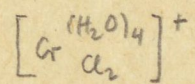
A 6. ábrában az első és második sáv hullámszámának értékeit tüntettem fel a maximum helyén. A hullámszám a rhodanato csoportok bevitelével 400-1200  $\text{cm}^{-1}$ -gyel csökken, az elnyelési görbék a vörös felé tolódnak el.

A sávok extinkciójának a vegyületben levő rhodanato csoportok számával való fokozatos növekedése a közölt elnyelési görbéknél is látható (1. ábra).

Hasonló megfigyelés tehető az aquo-chloro sorozathoz tarto-



$\log \epsilon$



3

2

1

0

15,000

20,000

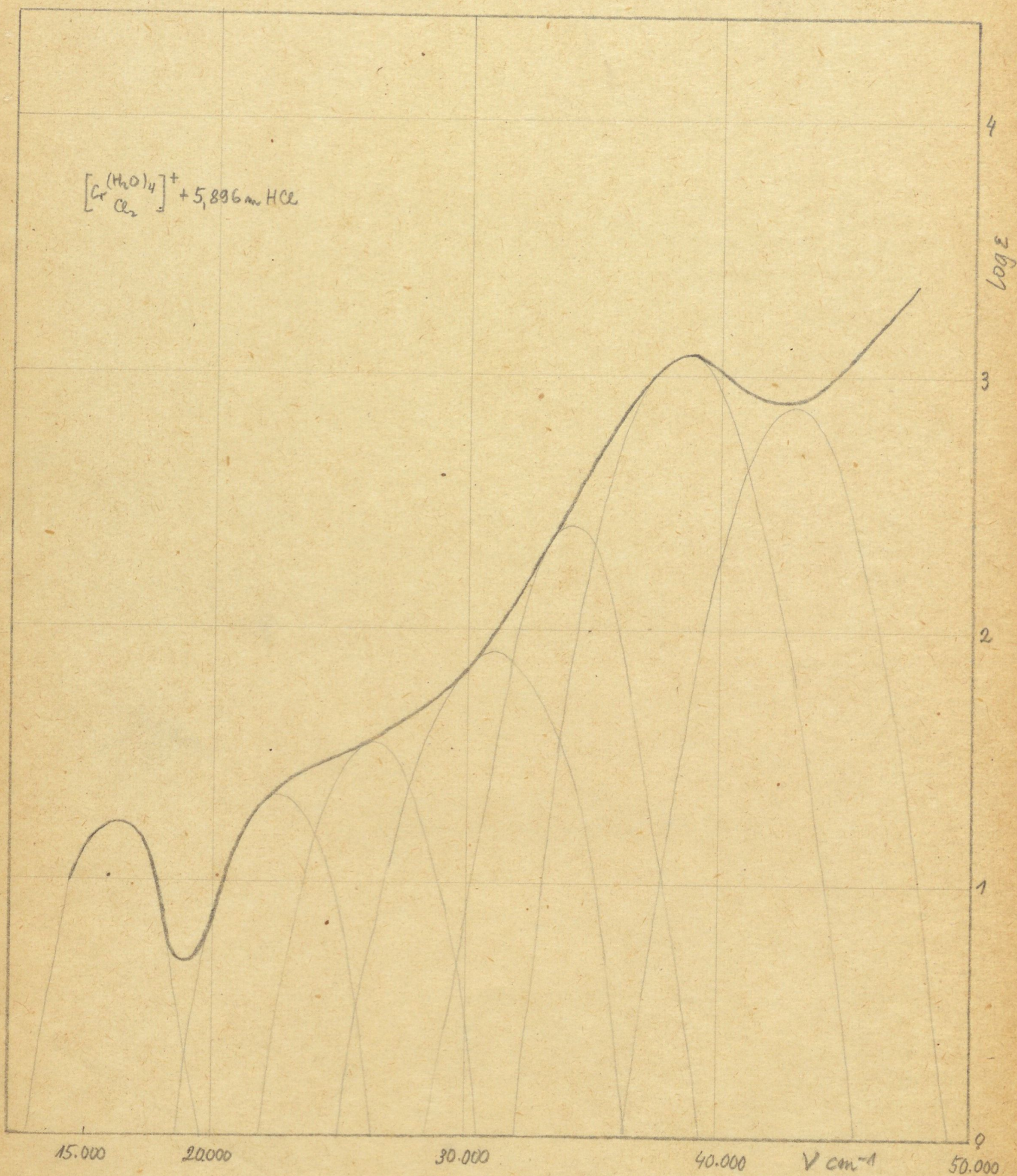
30,000

40,000

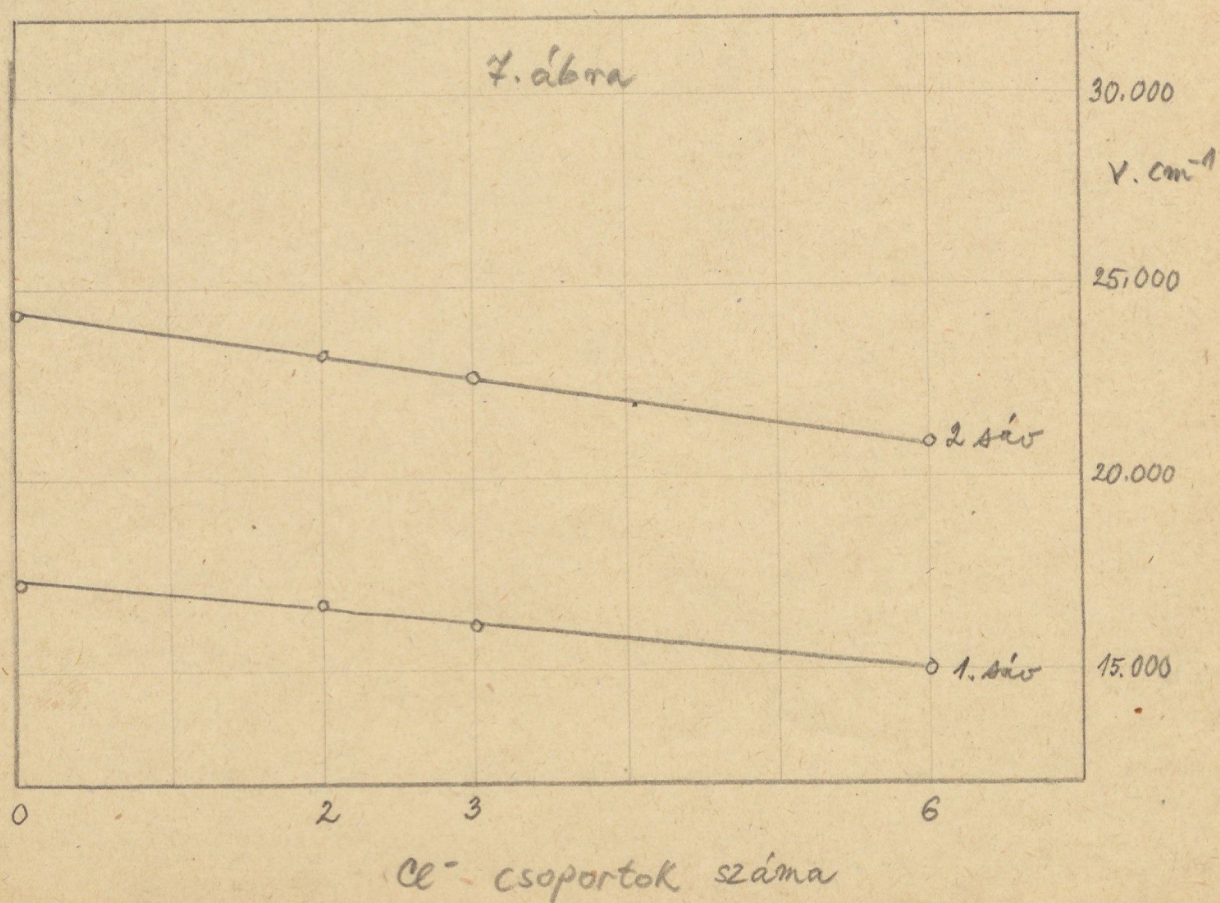
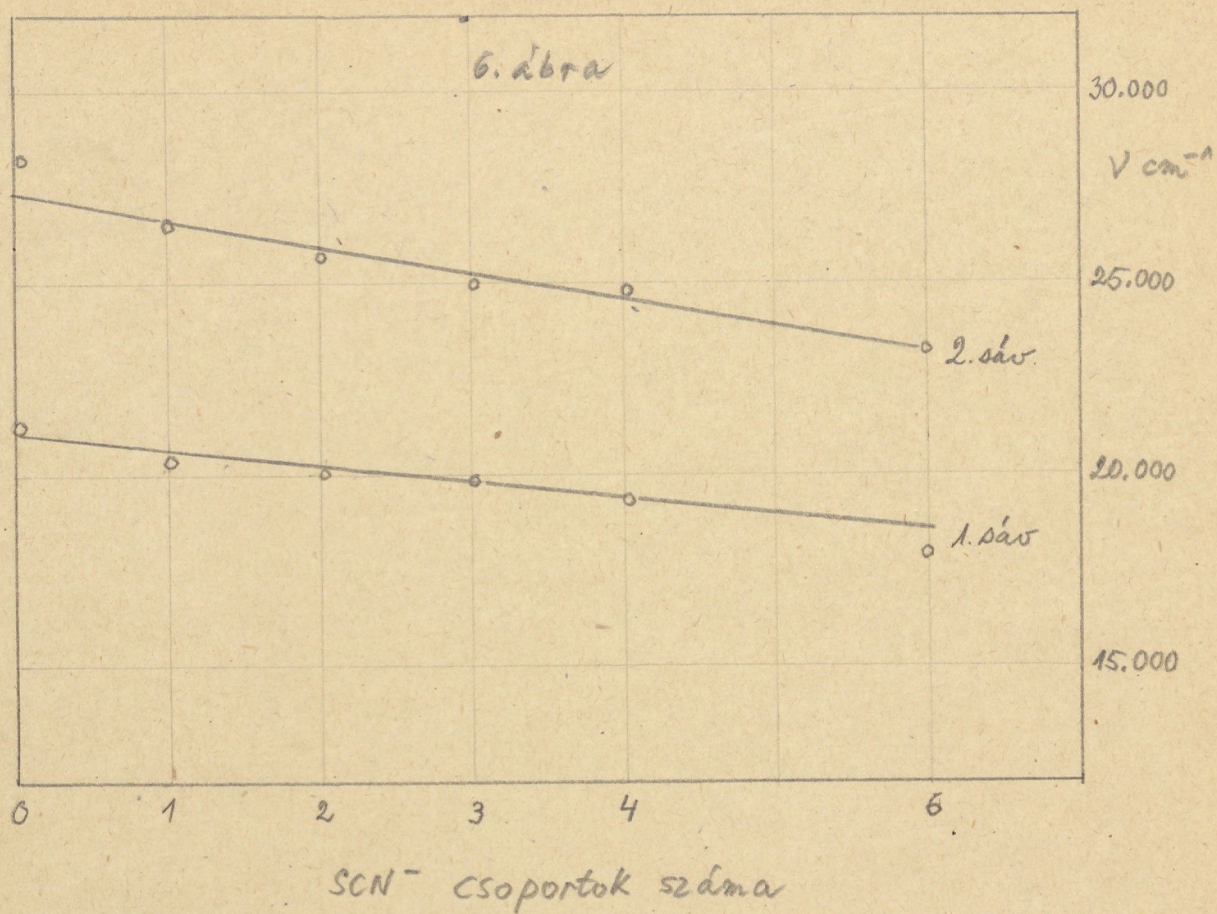
$\nu \text{ cm}^{-1}$

50,000











zó komplexeknél ( 3 sz. ábra ). Chloro csoportok fokozatos bevitelével az elnyelési görbék a rövidebb hullámhossz felé tolódnak el, a hullámszám 400-500  $\text{cm}^{-1}$ -gyel változik az extinkció értéke pedig a maximumnál növekedik ( 1. táblázat XV-XVIII. vegyület). A sávfelbontás adatai a következő táblázatban található.

7. sz. táblázat

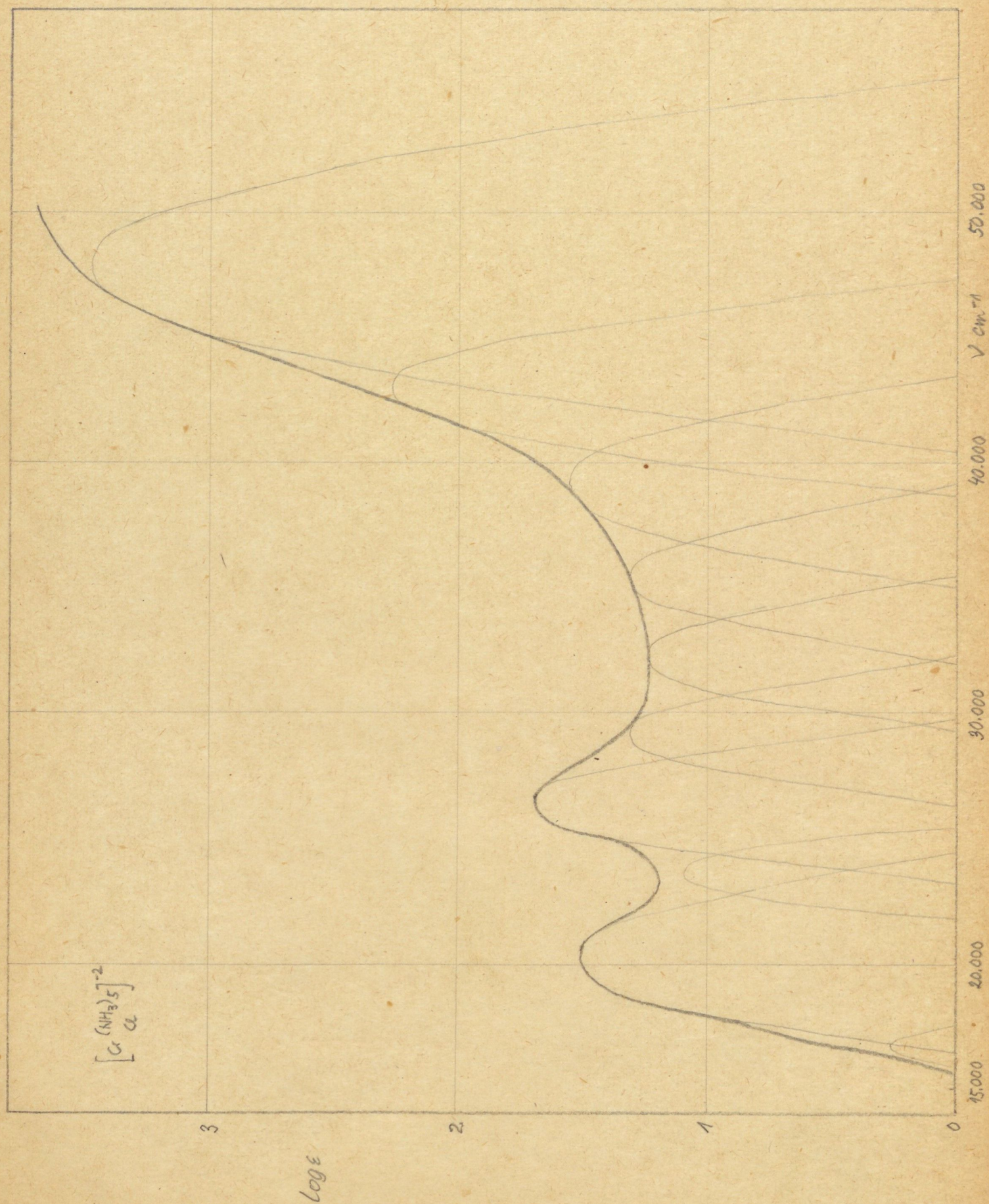
	$\lambda_{\text{max}}$	$\nu_{\text{cm}^{-1}}$	$\log \epsilon$	$\lambda$	$\epsilon_{\text{max}}$	$T$
XV. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$	*590	17.000	1,04	1400	19,06	27.200
	510	19.000	0,60	1600	3,98	11.290
	*420	24.000	1,16	2600	14,46	66.620
	342	29.400	0,32	1800	2,09	6.667
	306	32.700	0,44	1800	2,75	8.789
	276	36.400	0,96	2000	9,12	3.233
	259	38.600	1,80	1600	63,10	478.950
	234	42.400	2,30	2700	199,50	955.000
XVI. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$	*585	17.200	0,93	1800	8,51	27.160
	*498	20.100	0,69	1300	4,90	11.286
	*428	23.400	1,19	2200	15,49	60.400
	360	27.400	0,50	1600	3,16	8.965
	309	32.400	0,52	1600	10,31	9.386
	287	34.900	1,00	1600	10,00	28.360
	267	37.500	1,57	1600	56,50	105.380
	247	40.500	2,23	1800	169,80	541.900
	209	47.700	3,22	2900	1660,00	89531.000
XVII. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+ + 5,896 \text{ m HCl}$	*620	16.000	1,23	2000	16,98	60.200
	*448	22.400	1,34	2400	21,88	93.060
	382	26.200	1,54	2400	34,67	147.500
	323	31.000	1,91	2900	20,42	417.700
	295	34.000	2,40	2000	251,20	8906,00
	*260	38.500	3,08	2600	1202,00	5.540.800
	232	42.800	2,88	2400	758,50	3.227.090
XVIII. $[\text{Cr}(\text{Cl})_6]^{-3}$	*670	15.000	1,38	2000	23,99	850.300
	*484	20.700	1,40	2000	25,12	890.400
	402	24.800	1,08	2400	12,08	51.150
	348	28.800	1,20	2000	15,85	56.180
	315	32.000	2,40	1400	251,20	623.300
	*282	35.500	3,38	1500	2455,00	6.378.000
	249	46.200	3,78	3200	6025,00	34.180.000

A hullámszám és a chlor atomok számának bevitelével nyert görbék közötti összefüggést a 7. ábra mutatja.

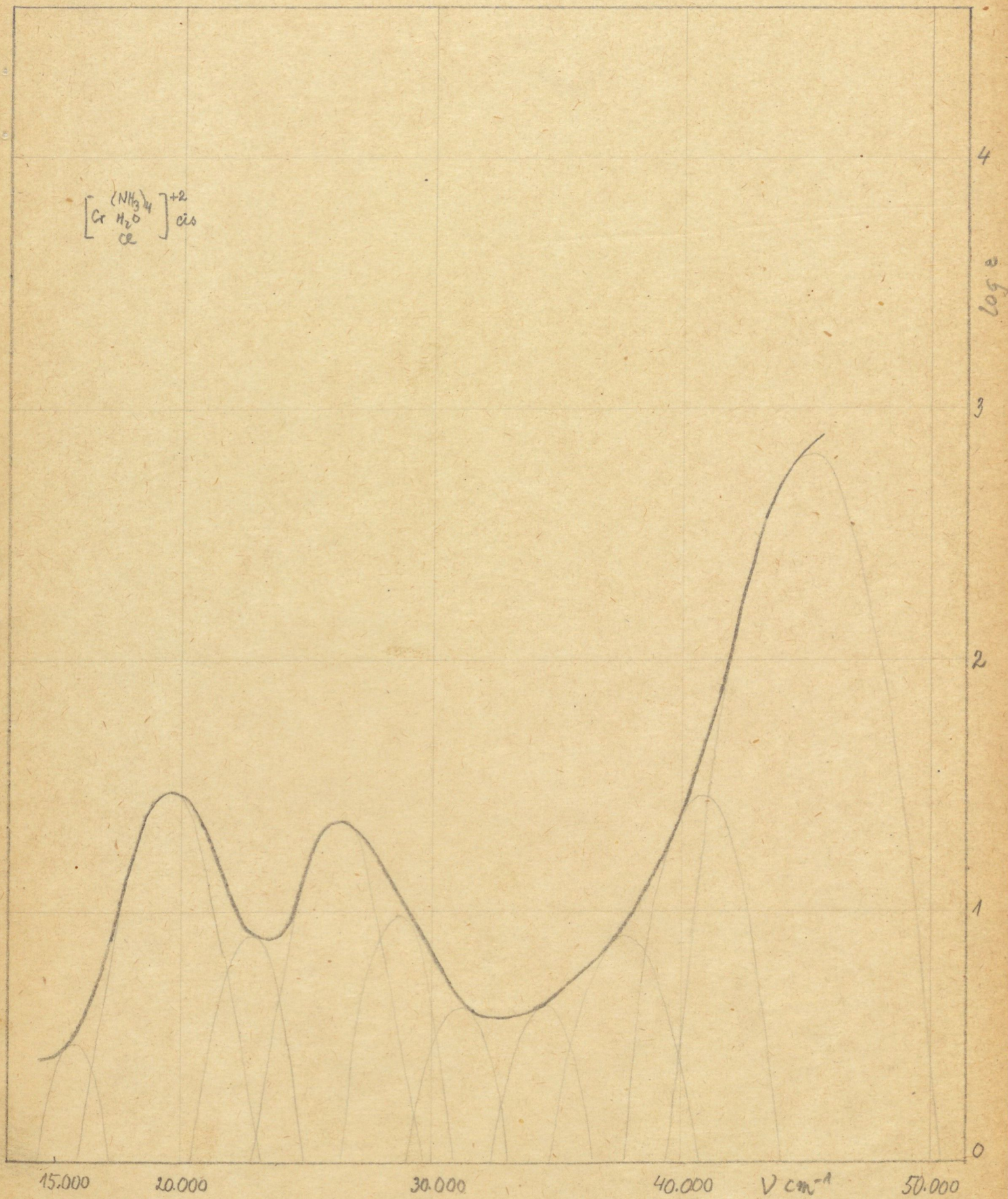
A grafikonba behelyezhető a  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+ + 5,896 \text{ m HCl}$  görbéje is. Ennek a megfelelő hullámszámai 16,100 és 22.400  $\text{cm}^{-1}$ . Valész intűnek látszik, hogy az így nyert komplex a  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$  ionnak felel meg.

Több gyök esetén ez a hypsochrom hatás összegeződik. Az első sáv hullámhossza csökken, Tsuchida állításával szemben a második sávra több gyök nélkül a közölt mérési adataim alapján nem mindig alkalmazható. ( 4 sz. ábra )

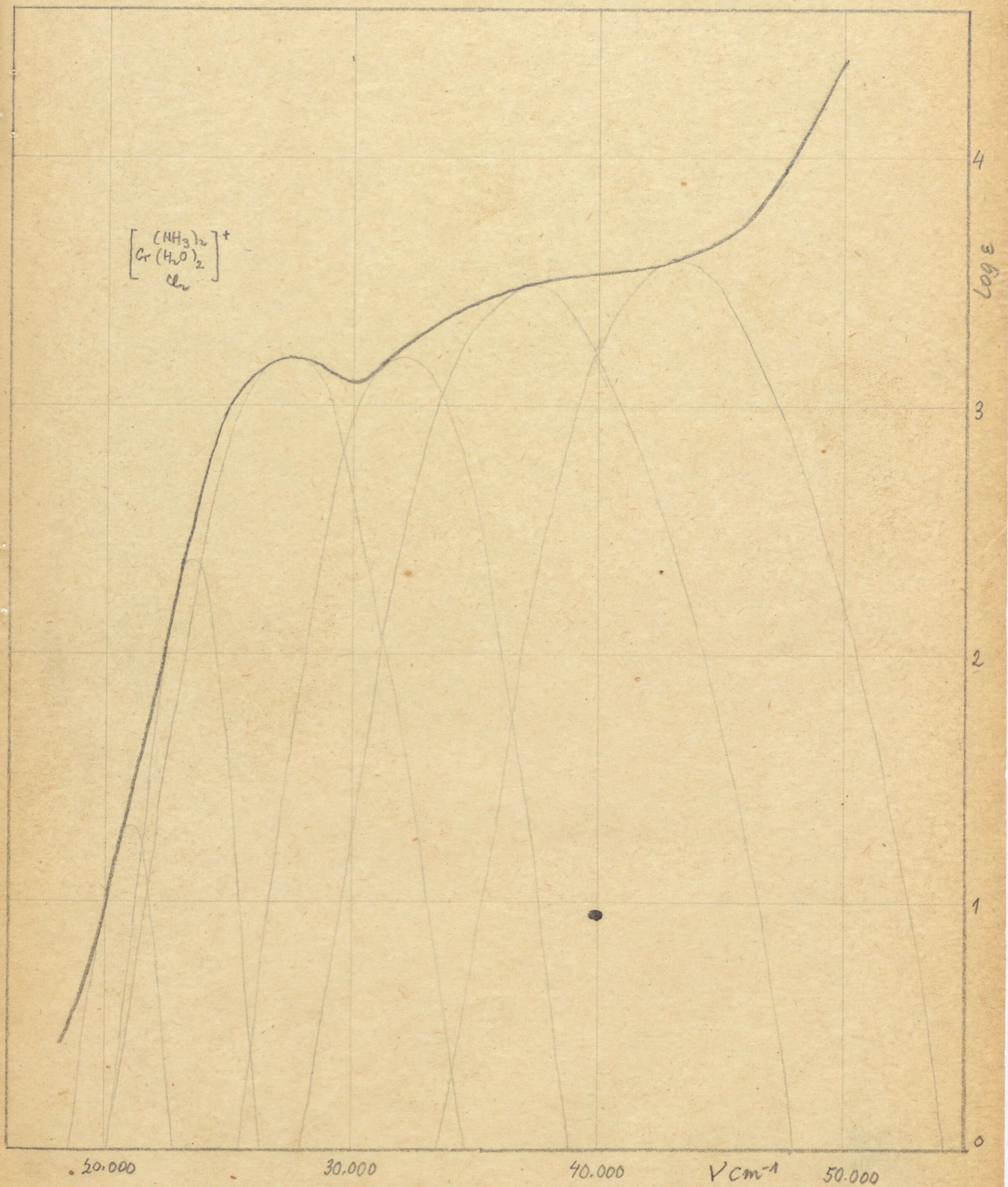




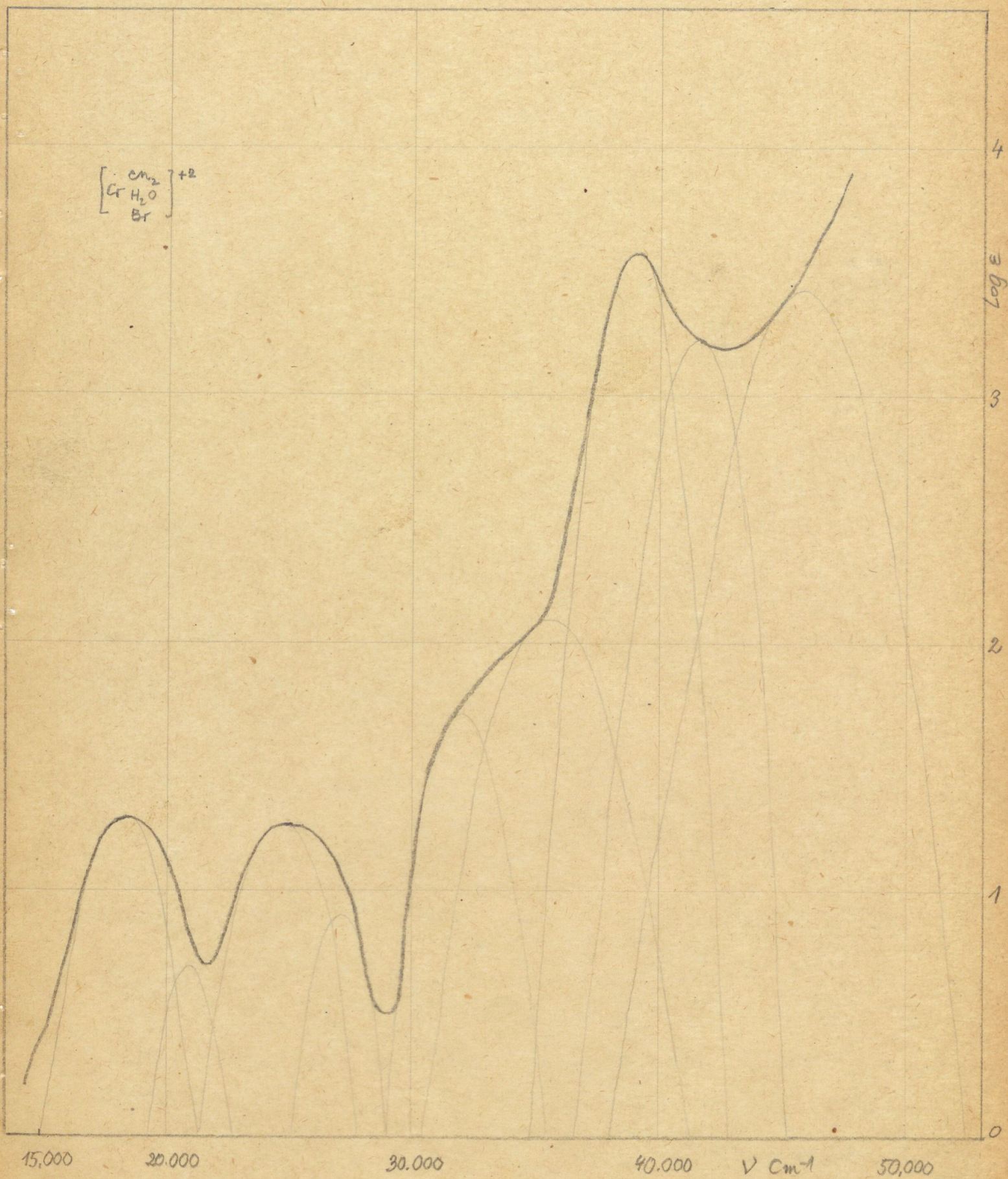
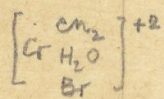














Ennek valószínű oka, hogy a gyökök kölcsönösen befolyásolják egymást. A következő táblázatban találhatók a görbeanalízisnél kapott értékek.

8. sz. táblázat

	$\lambda_{\text{max}}$	$\gamma \text{ cm}^{-1}$	$\log \epsilon_{\text{max}}$	$N$	$\epsilon_{\text{max}}$	$T$
XI. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{+2}$	600	16.700	0,26	1300	31,60	4.193
	*498	20.100	1,50	2000	31,60	112.110
	426	23.500	1,08	1200	12,30	25.573
	*380	26.300	1,68	1600	49,00	135.750
	345	29.100	1,30	1600	20,90	56.588
	311	32.200	1,24	1700	17,40	52.368
	283	35.400	1,30	2000	20,40	70.734
	356	39.100	1,55	2500	35,50	157.250
	231	42.900	2,26	1900	182,60	612.850
	208	47.800	3,48	2600	3020,00	13.916.000
XII. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{O Cl}]^{+2}$ cis	635	15.700	0,48	1300	3,02	6.959
	*515	19.400	1,47	1800	29,51	94.160
	438	22.700	0,90	1500	7,94	21.120
	*381	26.200	1,35	1800	22,39	71.430
	348	28.800	0,98	1500	9,55	25.392
	322	31.100	0,62	1700	4,17	12.565
	291	34.500	0,62	1700	4,17	12.565
	265	37.700	0,90	2100	7,94	30.255
	244	40.800	1,46	1800	28,84	92.020
	221	45.000	2,82	2300	660,70	2.693.500
XIII. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]^{+2}$	478	20.900	1,31	1100	20,41	39.810
	428	23.400	2,38	1200	239,00	510.240
	*365	27.300	3,20	2500	1585,00	7.023.200
	313	32.000	3,20	2500	1585,00	7.023.200
	269	37.200	3,48	3400	3020,00	19.056.000
	230	43.200	3,60	3400	3981,00	26.933.300
XIV. $[\text{Cr en}_2 \text{H}_2\text{O}(\text{Br})]^{+2}$	*550	18.200	1,30	1800	19,95	63.660
	480	20.800	0,70	1200	5,01	10.661
	*406	24.600	1,26	2000	18,20	64.510
	368	27.100	0,90	1300	7,94	18.305
	*313	32.000	1,72	1700	52,48	158.140
	281	35.600	2,10	2400	125,90	535.570
	*257	38.800	3,57	1400	3715,00	9.218.000
	240	41.500	3,22	1600	1659,60	4.706.900
	218	45.600	3,42	2300	2630,00	10.725.000

#### 7. A gyökök szelektív abszorpciójának befolyása a komplexek fényelnyelésére.

Ha a megkötött gyöknek saját abszorpciója van 200  $m\mu$ -ig és ezek a fényelnyelést létrehozó elektronok nem vesznek részt a koordinatív kötésben, akkor a komplex fényelnyelésében a megkötött gyökök módosítva részt vesznek. Számolnunk kell azonban a sávok eltolódásával és deformációjával.

Elméletileg is kiszámítható egy komplex fényelnyelése. Az I.-VI. vegyületek elnyelési görbéit az  $\epsilon = \epsilon_1 + n\epsilon_2$  képlet szerint megpróbáltam kiszámítani.  $\epsilon_1$  a hexammin komplex extinkciója,  $\epsilon_2$  a rhodanato ion extink-



ciója,  $n$  a rhodanato gyökök száma. A számított görbék - alakjukat tekintve is - eltérnek a kísérletileg kapottakkal.

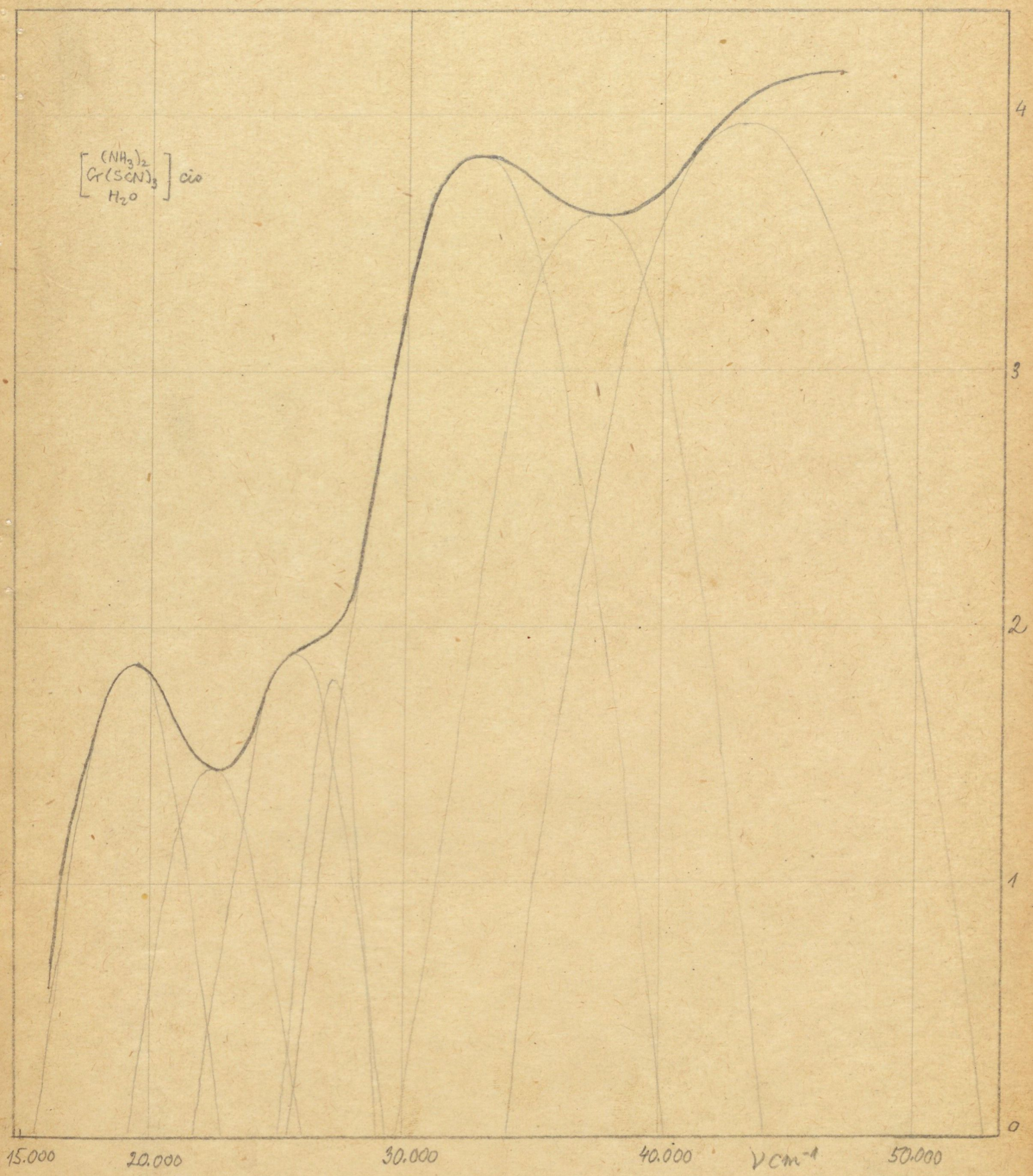
Ez a számítás közelítő pontossága miatt van, mert többek között nincs tekintettel arra, hogy a gyökök kölcsönösen befolyásolják egymást. Rhodanato csoport megkötésekor az egész görbe fényelnyelése megváltozik. Számolnunk kell a rhodanato csoportok saját abszorpciójával is. A rhodanid ionnak  $215 \text{ m}\mu$ -nál van elnyelési sávja. Ezt valószínűleg a nitrogén, szén és kén atomok kötését létrehozó elektronok gerjesztése eredményezi. A rhodanato gyök saját fényelnyelését okozó elektronok a koordinatív kötött rhodanato csoportban is rendelkezésre állnak. Ez okozhatja a rhodanato komplexek magas extinkcióját, másrészt várható, hogy a sávok összetettek lesznek. Minden rhodanato komplexnél a görbe extinkciója meglehetősen magas,  $292$   $304 \text{ m}\mu$  között található  $\log \epsilon = 3,66-4,00$  értékű sáv jellemzi a rhodanato csoportot tartalmazó vegyületekre. Ennél a sávnál az extinkció értéke a rhodanato csoportok bevitelével fokozatosan nő. (1. ábra, 6. táblázat.) Ha kiszámítjuk a különböző rhodanato-ammin komplexek elnyelési görbéit olyan módon, hogy a hexammin görbéjéhez 1, 2, 3, 4, 6, rhodanato csoport fényelnyelését adjuk, az első rhodanato csoport bevitelénél fellépő ugrásszerű extinkciónövekedés a számított görbénél nem jelentkezik.

Nemcsak aminos csoportok jelenlétében, hanem más molekula bevitelénél is megjelenik a rhodanato csoportra jellemző sáv. Ezt láthatjuk a 9. sz. táblázatban.

9. sz. táblázat.

	$\lambda_{\text{max}}$	$\nu_{\text{max}}$	$\log \epsilon_{\text{max}}$	$\delta$	$\epsilon_{\text{max}}$	$T$	
VII. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3\text{H}_2\text{O}]$	520	19.200	1.85	1700	70.79	213.300	
	446	22.400	1.44	1800	27.54	87.890	
	cis	390	25.600	1.90	1600	79.43	25.250
		368	27.100	1.80	800	63.10	899480
		305	32.800	3.84	2400	6918.00	29.430.000
		269	37.200	3.60	2600	3981.00	17.930.000
		229	43.200	3.96	3400	9120.00	54.970.000
VIII. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3\text{H}_2\text{O}]$	590	16.900	1.19	1300	15.50	35.690	
	524	19.100	1.89	1600	77.60	220.150	
	trans	464	21.600	1.24	1200	17.40	36.965
		404	24.700	1.74	1500	55.00	146.120
		370	27.000	1.84	1200	69.20	147.150
		326	30.700	3.83	1400	1585.00	3.932.100
		298	33.200	3.89	2300	7760.00	31.646.000
		264	38.666	3.70	2900	5012.00	24.7650000
		225	44.200	4.14	2800	13800.00	68.510.000
		203	49.200	4.27	3200	18600.00	105.640.000

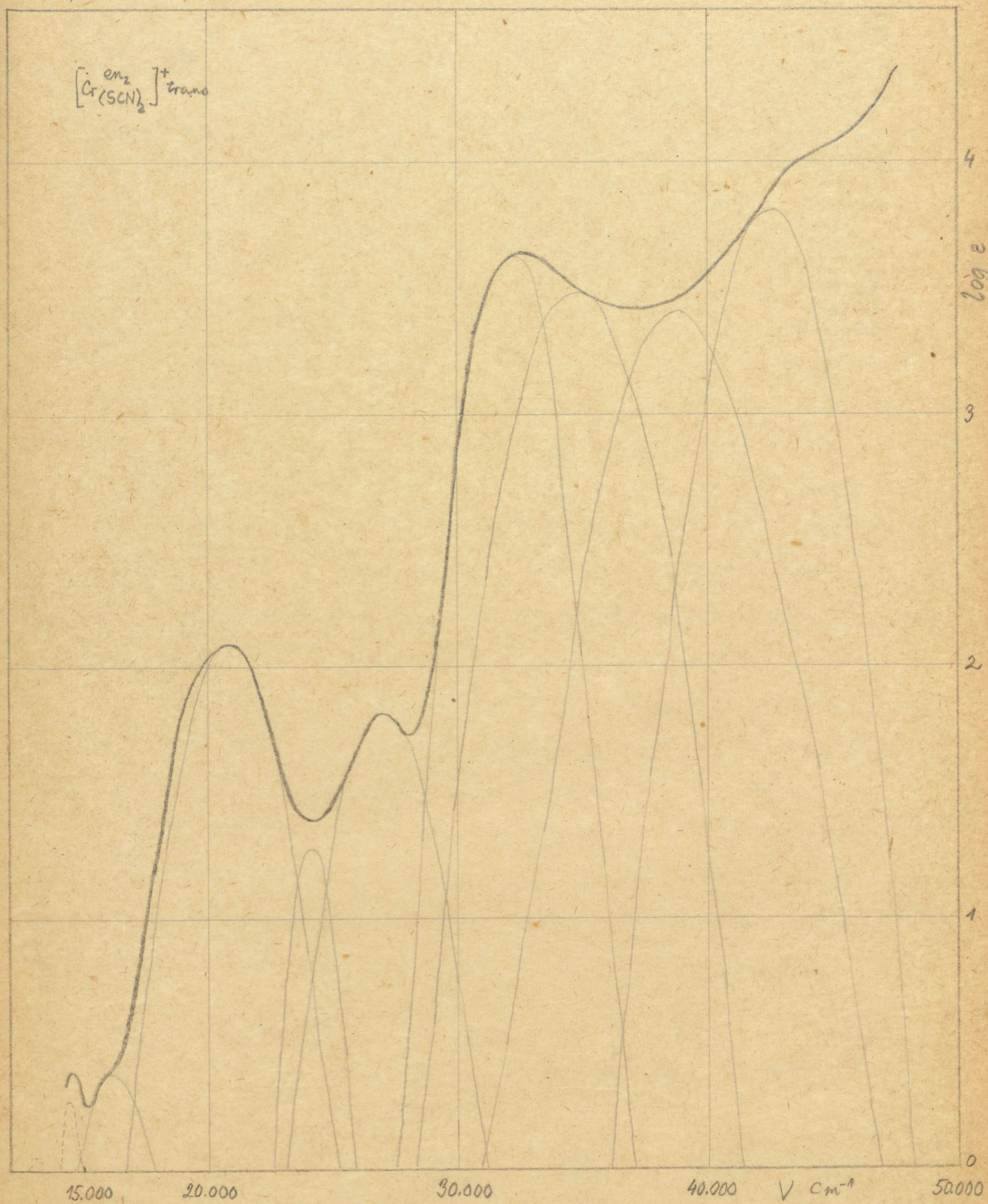














IX. $[\text{Cr en}_2(\text{SCN})_2]^+$	620	16.200	0,39	1500	2,45	6.994	
	*480	20.800	2,08	1900	120,20	404.960	
	trans	414	24,100	1,28	1000	19,66	33.780
	*370	27.000	1,82	1900	66,07	220.650	
	*312	32,100	3,63	1600	4266,00	12,098.000	
	288	34.800	3,48	2300	3020,00	12,312.000	
	257	38.800	3,40	2500	1512,00	11.131.000	
	234	42.400	3,80	2000	6310,00	22,365.000	
X. $[\text{Cr Py}_2(\text{SCN})_4]^-$	*540	18.500	2,09	1600	123,00	346.900	
	470	21.300	1,56	1600	36,31	90.090	
	*424	23.600	1,70	1300	50,12	115.490	
	384	26.000	2,03	1300	107,15	246.900	
	366	27.200	2,80	900	631,00	1,006.500	
	*329	30.400	4,12	1800	13183,00	42,060.000	
	296	33.800	3,82	1900	6607,00	22,255.000	
	*260	38.500	3,97	3000	9332,00	49,630.000	
	*230	43.000	4,16	2300	14453,00	58,930.000	

A rhodanato vegyületek harmadik sávja két 30.000 és 39.500  $\text{cm}^{-1}$  ill. más kromofor jelenlétében 27.000 és 30.000  $\text{cm}^{-1}$  körül található rész-sávra bomlik. A rhodanid ion sávja 44.600  $\text{cm}^{-1}$ -nél van; az eltérés igen nagy tehát a sávfelbontással nyert sávok nem tartoznak teljesen a rhodanato ionok elektronjaihoz, a középionzi ion befolyása folytan eltolódik. A koordináció folytan az elektronátmenetek lehetősége megváltozhat a rhodanid ion saját fenyelnyelését okozó elektronok is némiképp fellazulhatnak és ezért tolódik el a sáv a látható felé.

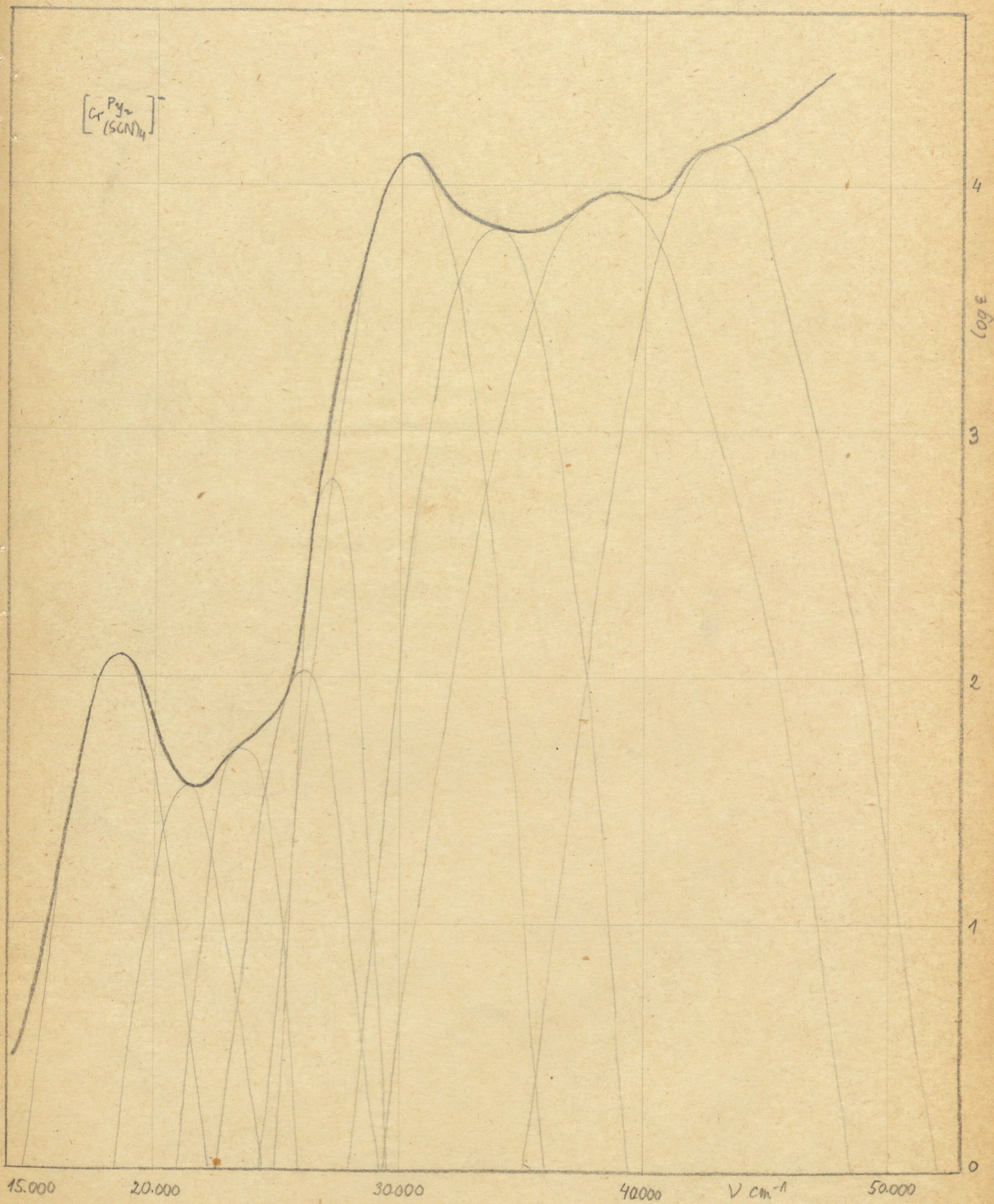
Ha más kromofor csoport is van a vegyületben, akkor ennek abszorpciója a rhodanato komplexre jellemző sávot a látható felé tolja el és az extinkciót is megnöveli. (I. X. vegyület.)

Pyridint tartalmazó komplexnél 267-240 m között újabb sávok jelennek meg  $\log \varepsilon = 4$  körüli értékkel mely jellemző a pyridint tartalmazó komplexekre. A következő táblázat két pyridint is tartalmazó komplex görbeanalízisének adatait mutatja.

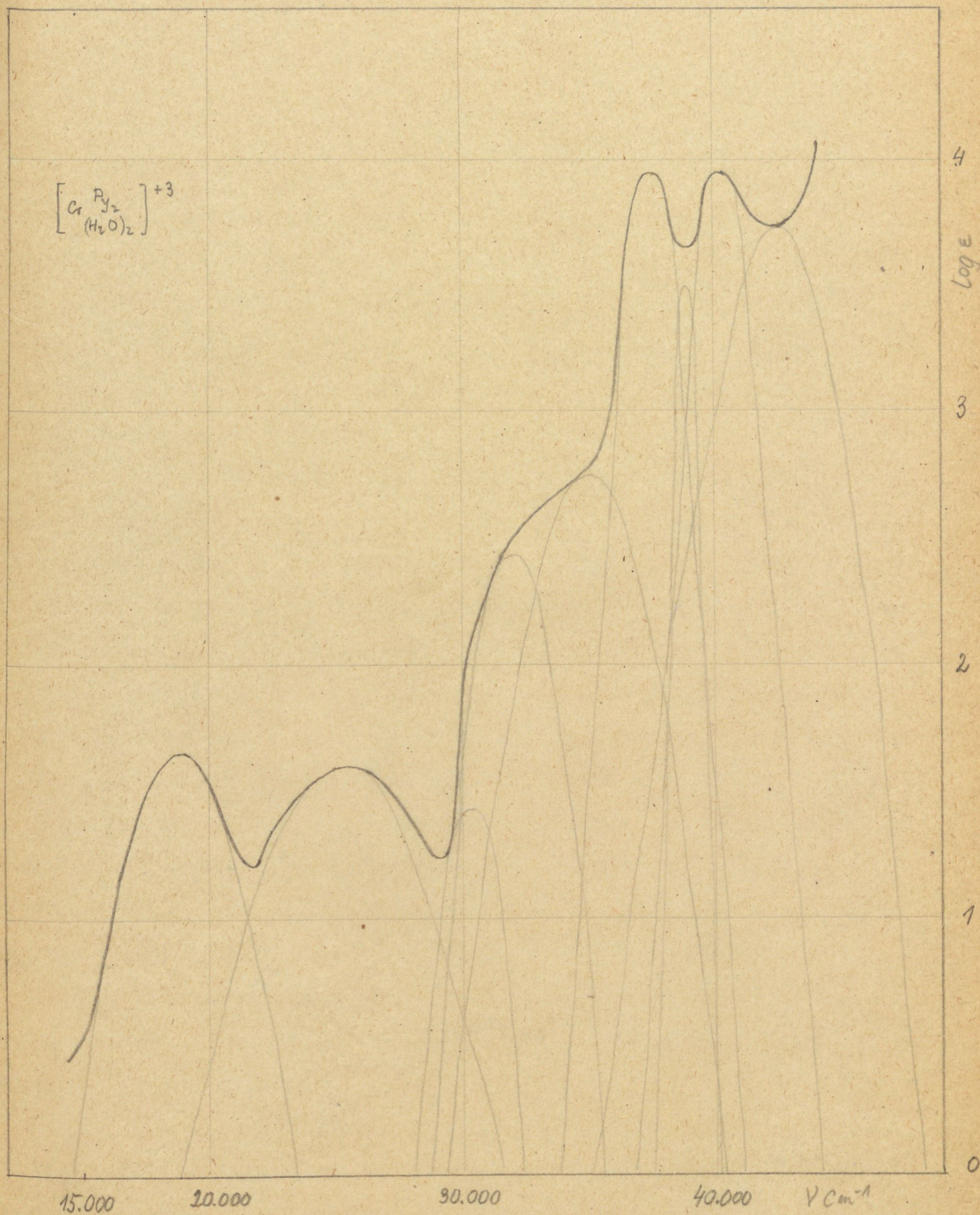
10. sz. táblázat.

	$\lambda_{\text{max}}$	$\nu_{\text{cm}^{-1}}$	$\log \varepsilon_{\text{max}}$	$\lambda$	$\varepsilon_{\text{max}}$	T
X. $[\text{Cr Py}_2(\text{SCN})_4]^-$	lásd	9. sz.	táblázat	utolsó	görbéje	
XXI. $[\text{Cr Py}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{+3}$	*530	18.800	1,65	2200	44,67	1743180
	*596	25.200	1,60	3200	39,81	225.810
	530	30.300	1,43	1200	26,91	57.250
	*313	32.000	2,44	1500	275,40	732.300
	286	35.000	2,75	2000	562,30	1,993.700
	*267	37.500	3,94	1000	8710,00	15,438.000
	256	39.000	3,50	400	3162,00	2,242.100
	*247	40.400	3,94	1000	8710,00	15,438.000
	232	42.600	3,72	1900	5248,00	17,675.000











Gyökök kölcsönös befolyása miatt a sávok annyira eltolódhatnak, hogy sorrendjük is megváltozik, de ezek a jellemző sávok akkor is felismerhetők.

### Összefoglalás.

A rhodanato-ammin és aquo-chloro részben amino csoportot tartalmazó chromi komplexek fényelnyelését vizsgáltam. A kémiai szerkezet és fényelnyelés közötti összefüggésre, a komplexek elektroneloszlására az elektronátmenetek és a sávok közötti összefüggésre vonatkozó elméleteket kísérleti eredményeimmel kapcsolatba hoztam.

Vizsgálataim alapján a chromi komplexek szerkezetére és elektroneloszlására vonatkozólag a következő eredmények vonhatók le:

A komplex szerkezetében a komplex középpontjában van a 21 elektront tartalmazó chromi ion, e körül két héjban a hatos koordinációs számnak megfelelően ~~nyolc~~ 12 elektron helyezkedik el, valószínűleg a Ray-féle elektronkonfigurációnak megfelelően ( $3d^6, 4p^6$ ). Fényelnyelésnél ezeknek az elektronoknak megfelelő átmenetek egy-egy sávot okoznak, melyek szimmetrikus eloszlás esetén azonosak, de mivel az egyes pályákon az energia értékek különbözők, a két sáv más rezgésszám mellett jelenik meg. Ha a megkötött gyökök egyformák a kötés erősségének megfelelően különböző rezgésszámmal jelentkeznek ezek a sávok. Különböző gyökök bevitelénél eltolódások és deformációk következhetnek be.

Ha a megkötött gyökök között kromofor is szerepel, akkor ennek a koordinációs kötésben részt nem vett elektronjai hozzájárulnak a harmadik sávot. Több különböző kromofor esetén több sáv is jelenhetik meg a görbe más részén és mellékmaximumok és sávszélesítés alakjában befolyást gyakorolhatnak.

Az egyes szubsztituensek az a hatása, hogy a szinképet a nagyobb hullámhosszak felé tolja el 200 m körüli felszálló ágban jelenik meg, ezen a szinképterületen az elnyelt fénynek megfelelő nagyobb energia érték az elektronokra lazító hatással van.

Rhodanato és chloro csoportok fokozatos bevitelével a komplex extinkciója fokozatosan növekedik a hullámszám pedig fokozatosan



állandó értékkel csökken különösen az első és második sáv területén, a görbe a vörös felé tolódik el.

Rhodanato komplexek extinkciója magas, főként az első és második sávnál. A rhodanato komplexekre jellemző a 300 m körüli  $\log = 3,66-3,98$  értékű sáv.

Pyridin bevitele esetén 267-240 m között két  $\log = 4,00$  körüli értékű sávot találunk.

A rhodanato komplexek elnyelési szinképét számítással meghatároztam, figyelembe véve a gyökök szelektív abszorpcióját. A számított ~~g~~ görbe eltér a kísérleti eredményektől. Ennek az eltérésnek valószínű oka, hogy a kromofornak a kötésben részt nem vett elektronai a komplexképződés létrehozó elektronokat befolyásolja.



A felhasznált forrasmunkák jegyzéke.

- Könyvek: Bjerrum: Metalic ammine formation in aqueous solution. 1941.  
 Bonhoeffer és Harteck: Grundlagen der Photochemie. 1933.  
 Glazstone: Recent Advances in Physical Chemistry. 1936.  
 Gróh: Fizikai kémia II. 1941.  
 Hund: Linienspektren und periodisches System der Elemente. 1927  
 Hückel: Die Theorie der ungesättigter und aromatischer Verbindungen. 1940.  
 Kramann: Zusammenhänge zwischen physikalische Eigenschaften und Chemische Konstitution. 1936.  
 March: Die Grundlagen der Quantenmechanik. 1932.  
 Pauling: The Nature of the Chemical Bond. 1938.  
 Sidgwick: Die Rolle des Elektrons in der chemischen Bindung.
- Cikkek: Biltz: a/ Z. anorg. allg. Chem. 93 /1913/ 191, b/ 130 /1923/ 93, c/ 145 /1925/ 83, d/ 170 /1928/ 171, e/ 193 /1930/ 321 f/ Naturwiss. 13 500 ;  
 Bjerrum: Z. anorg. allg. Chem. 93 /1909/ 140 ;  
 Clark: J. Amer. Chem. Soc. 44 /1922/ 230 ;  
 Colmar és Schwartz: J. Amer Chem. Soc. 54 /1932/ 3204 ;  
 Datta és Manindra Mohan Deb: a/ Philos. Mag. J. Sci. 7 23 /193 B/ Sci. and Cult. 2 58 ;  
 Ephraim: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 51 644 i. 48 /1913/ 3742 ,  
 Kiss: a/ Acta Chem. Min. et. Phys. 3 /1937/ 101, b/ és Gerendás Acta Chem. Min. et. Phys. 4 /1934-35/ 273, és 5 /1936-37/ 153, c/ és Czeglédy: Z. anorg. allg. Chem. 235 /1938/ 407, d/ Czeglédy: Acta Chem. Min. et Phys. 3 /1937/ 131, e/ és munkatársai: Z. anorg. allg. Chem. 243 /1941/ 28;  
 Klemm, Jakobi és Tilk: Z. anorg. allg. Chem. 201 /1931/ 1 ;  
 Leoshcim, Meyer és Samuel: Z. anorg. allg. Chem. 135 /1927/ 253 ;  
 Lifschitz és Rosenbaum: Z. wiss. Photogr. 19 /1920/ 193 ;  
 Luther és Nikolopoulos: Z. physik. Chem. /A/ 82 /1913/ 593 ;  
 Martens és Grünbaum: Ann. Phys. 12 /1903/ 939 ;  
 Mead: Trans. Faraday Soc. 30 /1934/ 1057 ;  
 Pauling: J. Amer. Chem. Soc. 54 /1932/ 908 ;  
 Pfeiffer: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 37 /1904/ 4355 ;  
 Ray: Z. anorg. allg. Chem. 174 /1928/ 189 ;



Samuel: Z. a-org. allg. Chem. 185 /1927/ 263, b/ és munkatársai: Z. physik. Chem. /B/ 22 /1933/ 431, c/ Trans Faraday Soc. 31 /1935/ 423 ;

Schoebe: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 59 1330 ;

Schmidt: a/ Z. phys. Chem. /B/ 47 93, b/ 44 185, c/ 29 59;

Shibata: J. Coll. Sci. Imp. Univ. Tokyo 37 art 2 /1915/ 1, ;

Sidgwick: J. Chem. Soc. London 123 /1923/ 418 ;

Sueda: a/ Bull. Chem. Soc. Japan 12 /1937/ 480, b/ 12 /1937/ 524, c/ 13 /1938/ 471, d/ 10 /1936/ 267 ;

Tsuchida : és munkatársai: a/ Bull. Chem. Soc. Japan 13 /1938 388, b/ 13 /1938/ 436, c/ 13 /1938/ 471, d/ 12 /1938 319, c/ Rev. Physic. Chem. of Japan 13 /1939/ 151;

Zulkovsky: J. prakt. Chem. 102 /1888/ 351 .

### Tartalomjegyzék:

Bevezetés	2. oldal
1. Kvantumállapot, termék.	3. "
2. Atomtermék.	6. "
3. Molekulatermék	7. "
4. A szinképek szerkezete gázhalmazállapotban.	9. "
5. Cseppfolyós állapotú testek molekulaszinképei.	11. "
6. A szinképek szerkezete oldott állapotban.	12. "
7. Szilárd testek szinképei.	14. "
8. Az abszorpciós szinkép.	14. "
9. Az abszorpciós görbe felvétele.	15. "
10. A sávfelbontás módszere.	18. "
11. Az elektronsávok eredete.	20. "
12. Homopoláris kötés és heteropoláris kötés.	22. "
13. Koordinációs kötés.	23. "
14. A szerkezet és szinkép közötti összefüggés.	26. "
15. Kvantumkémiai módszerek.	27. "

### Kísérleti rész.

Bevezetés.	31. oldal
1. Kísérleti eljárás mód.	31. "
2. A kísérleti adatok ismertetése.	32. "
3. Az elnyelési szinképek szerkezete.	36. "
4. A komplexek elektroneloszlása.	37. "
5. Az elektronátmenetek és sávok közötti összefüggés.	40. "
6. A kémiai szerkezet és a fényelnyelés összefüggése.	42. "
7. A gyökök szelektív abszorpciójának befolyása a komplexek fényelnyelésére.	48. "
Összefoglalás.	49. "
A felhasznált forrásmunkák jegyzéke.	51. oldal
Tartalomjegyzék.	52. "
Az ábrák és táblázatok jegyzéke.	53. "



